

**THÈSE**  
**DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS-SCIENCES PHYSIQUES**

présentée

**A L'UNIVERSITÉ PARIS VI**

par

**Madame Lucile PAGETTI-AIMONÉ**

pour obtenir

**LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES**

---

Étude de la corrosion des cupro-aluminiums  
en milieu chloruré

---

Soutenue le **26 NOV. 1971** 1971 devant la Commission d'Examen

MM. B. TREMILLON

Président

J. TALBOT

J. OUDAR

J. MONTUELLE

} Examineurs



# THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ PARIS VI

par

**Madame Lucile PAGETTI-AIMONÉ**

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

---

Étude de la corrosion des cupro-aluminiums  
en milieu chloruré

---

Soutenue le

1971 devant la Commission d'Examen

MM. B. TREMILLON

Président

J. TALBOT

J. OUDAR

J. MONTUELLE

}  
Examineurs

# THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ PARIS VI

par

Madame Lucie PAGETTI-AIMONÉ

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

Étude de la corrosion des cupro-aluminures  
en milieu chloruré

1971 devant la Commission d'Examen

Soutenance le



MM. H. FREAILLON  
J. TALBOT  
J. GUYOT  
J. MONTUCLÉ  
Président  
Examinateurs

Monsieur le Professeur TREMILLON m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du Jury de cette thèse.

Je le prie de trouver ici l'expression de ma gratitude.

Monsieur le Professeur TALBOT, Directeur-Adjoint de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, a bien voulu diriger mes recherches. Ce travail a pu être mené à terme grâce à son expérience, à ses précieux conseils et à son constant dévouement à mon égard.

Qu'il en soit remercié.

Je remercie Monsieur le Professeur OUDAR d'avoir bien voulu accepter d'être membre du Jury.

Monsieur MONTUELLE, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, s'est intéressé de très près à mes recherches, ne ménageant ni ses conseils, ni son temps. Il m'a fait de plus l'honneur d'être membre du Jury.

Je l'en remercie tout particulièrement.

Messieurs LOPES et RONDOT, du laboratoire de Vitry, et Madame RYSER du Centre Technique des Industries de la Fonderie, ont participé très activement à cette thèse en me permettant d'élaborer et de doser les alliages. Ils m'ont toujours témoigné sympathie et patience.

Qu'ils en soient remerciés.

Quant aux personnes du laboratoire de Génie Chimique, je leur dois une reconnaissance particulière : sans eux, cette thèse ne serait pas terminée.

Merci.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41556014\\_0003](https://archive.org/details/IA41556014_0003)

## TABLE DES MATIERES

---

|                                                                                                                                                       | pages |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| INTRODUCTION                                                                                                                                          | 1     |
| CHAPITRE I                                                                                                                                            |       |
| METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES                                                                                                                 | 5     |
| I . <u>ELABORATION DES ALLIAGES ET TRAITEMENTS THERMIQUES.</u>                                                                                        | 6     |
| a) <u>ELABORATION.</u>                                                                                                                                | 6     |
| b) <u>TRAITEMENTS THERMIQUES.</u>                                                                                                                     | 8     |
| c) <u>TRAITEMENTS DE SURFACE DES ECHANTILLONS.</u>                                                                                                    | 10    |
| d) <u>ANALYSE DES ALLIAGES.</u>                                                                                                                       | 12    |
| II . <u>COMPOSITION DES SOLUTIONS.</u>                                                                                                                | 12    |
| III . <u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES.</u>                                                                                                               | 15    |
| a) <u>MESURE DU POTENTIEL DE CORROSION.</u>                                                                                                           | 15    |
| b) <u>COURBES INTENSITE-POTENTIEL.</u>                                                                                                                | 16    |
| c) <u>CONDITIONS EXPERIMENTALES.</u>                                                                                                                  | 19    |
| CHAPITRE II                                                                                                                                           |       |
| INFLUENCE DU pH, DE LA CONCENTRATION EN OXYGENE ET DE<br>L'AGITATION DES SOLUTIONS SUR LA RESISTANCE A LA<br>CORROSION DES CUPRO-ALUMINIUMS BINAIRES. | 22    |
| I . <u>ETUDE DES DIFFERENTES PHASES DE L'ALLIAGE Cu-Al.</u>                                                                                           | 23    |



|                                                                                                                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| a) <u>SOLUTIONS DESAEREES.</u>                                                                                                                                                          | 23 |
| 1) <u>Mesure du potentiel.</u>                                                                                                                                                          | 23 |
| 2) <u>Courbes intensité-potentiel.</u>                                                                                                                                                  | 26 |
| b) <u>SOLUTIONS SATUREES EN OXYGENE.</u>                                                                                                                                                | 30 |
| 1) <u>Mesure du potentiel.</u>                                                                                                                                                          | 33 |
| 2) <u>Courbes intensité-potentiel.</u>                                                                                                                                                  | 35 |
| c) <u>DESALUMINISATION DES CUPRO-ALUMINIUMS.</u>                                                                                                                                        | 38 |
| d) <u>COMPORTEMENT DES ECHANTILLONS A UN POTENTIEL<br/>IMPOSE VOISIN DU POTENTIEL DE DISSOLUTION.</u>                                                                                   | 43 |
| e) <u>INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION<br/>EN IONS CHLORE.</u>                                                                                                              | 45 |
| f) <u>CORROSION PAR DIFFERENCE DE CONCENTRATION EN<br/>OXYGENE OU DIFFERENCE D'AGITATION.</u>                                                                                           | 46 |
| II . <u>ETUDE DE LA CORROSION DES CUPRO-ALUMINIUMS DANS<br/>DES SOLUTIONS EN MOUVEMENT.</u>                                                                                             | 50 |
| CHAPITRE III                                                                                                                                                                            |    |
| DETERMINATION ELECTROCHIMIQUE DE LA SOLUBILITE DU FER<br>ET DU NICKEL DANS LES CUPRO-ALUMINIUMS. INFLUENCE DE<br>CES DEUX ELEMENTS SUR LA TENUE A LA CORROSION DES<br>CUPRO-ALUMINIUMS. |    |
|                                                                                                                                                                                         | 63 |
| I . <u>DETERMINATION DE LA SOLUBILITE DU FER DANS LES<br/>CUPRO-ALUMINIUMS.</u>                                                                                                         | 63 |
| a) <u>VARIATION DU POTENTIEL AU COURS DU TEMPS</u>                                                                                                                                      | 64 |
| b) <u>INTERPRETATION DES PHENOMENES.</u>                                                                                                                                                | 69 |



|                                                                                                                                                |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| c) <u>ETUDE MICROGRAPHIQUE DES ECHANTILLONS.</u>                                                                                               | 74  |
| d) <u>SOLUBILITE DU FER DANS LES CUPRO-ALUMINIUMS.</u>                                                                                         | 75  |
| II . <u>DETERMINATION DE LA SOLUBILITE DU NICKEL DANS LES CUPRO-ALUMINIUMS.</u>                                                                | 75  |
| III . <u>INFLUENCE DE L'ADDITION FER ET DE NICKEL SUR LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES CUPRO-ALUMINIUMS.</u>                                | 81  |
| <u>COURBES INTENSITE POTENTIEL.</u>                                                                                                            | 81  |
| 1) <u>Courbes cathodiques.</u>                                                                                                                 | 81  |
| 2) <u>Courbes anodiques.</u>                                                                                                                   | 90  |
| 3) <u>Etude micrographique des échantillons quaternaires.</u>                                                                                  | 97  |
| CHAPITRE IV                                                                                                                                    |     |
| COMPORTEMENT DES CUPRO-ALUMINIUMS DANS LES MILIEUX NEUTRE.ET SULFURE.                                                                          | 103 |
| I . <u>ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU COMPORTEMENT DES CUPRO-ALUMINIUMS DANS LES SOLUTIONS A pH 5,6 SATUREES EN OXYGENE.</u>                         | 103 |
| II . <u>ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU COMPORTEMENT DES CUPRO-ALUMINIUMS DANS LES SOLUTIONS A pH 9,2 SATUREES EN OXYGENE EN PRESENCE DE SULFURE.</u> | 110 |
| CONCLUSION                                                                                                                                     | 119 |
| BIBLIOGRAPHIE                                                                                                                                  | 121 |



## INTRODUCTION

---

Le cuivre et l'aluminium sont deux métaux usuels aux applications nombreuses. Elles sont liées à leurs propriétés physiques, mécaniques, chimiques, voire à leur couleur ou à l'habitude qu'ont les hommes, dans le cas du cuivre, de les utiliser depuis, croit-on plus de six mille ans.

Les alliages entre ces deux métaux sont relativement récents, puisque la préparation industrielle de l'aluminium remonte à moins d'un siècle. Il est d'ailleurs curieux de noter que ce sont les alliages légers aluminium-cuivre qui ont le plus intéressé les métallurgistes. Bien que les alliages cuivre-aluminium, ou "cupro-aluminiums", aient de nombreuses applications grâce à leur résistance chimique, notamment dans l'air humide et salin et dans l'eau de mer, ils ont en effet été relativement peu étudiés et posent encore de nombreux problèmes aux chercheurs et aux ingénieurs. Cet état de choses correspond sans doute à la complexité du diagramme d'équilibre cuivre-aluminium et aussi au fait qu'il ne fait pratiquement pas intervenir, comme l'autre extrémité du diagramme, des phénomènes de durcissement structural qui ont constitué depuis plus de soixante années une matière de recherche particulièrement attrayante pour le chercheur.

La complexité des problèmes qui se posent dans le cas de l'étude des cupro-aluminiums est encore accrue par le fait que, dans l'utilisation pratique, ils contiennent toujours des additions de fer, de nickel et quelquefois de manganèse. Le fer améliore les caractéristiques mécaniques de l'alliage, le nickel sa résistance à la corrosion, et le manganèse stabilise la phase  $\beta$  à partir de laquelle se forment les alliages biphasés, c'est-à-dire ceux qui contiennent plus de 9% d'aluminium.



Il convient également d'ajouter que les alliages utilisés dans la pratique courante sont formés de différentes phases métastables puisque leur refroidissement a été effectué à une vitesse relativement élevée.

Des recherches intéressantes ont cependant été faites sur ces alliages depuis une dizaine d'années, et notamment en France par GAILLARD (4), ARNAUD (22) et LE MAITRE (27). On connaît donc maintenant des traitements thermiques qui permettent d'obtenir une structure déterminée, et aussi le comportement de ces structures dans un milieu agressif donné. Cependant, de nombreux problèmes se posent encore en ce qui concerne la corrosion des cupro-aluminiums.

Le but de notre travail est d'étudier la réactivité des cupro-aluminiums dans les milieux chlorurés, par différentes méthodes et en particulier par les méthodes électrochimiques.

Devant la difficulté que présente l'interprétation des courbes de polarisation faites avec les alliages industriels et qui est due à la complexité de la structure de ces alliages et à l'insuffisance des données fondamentales dont on dispose encore actuellement sur les différentes phases en présence, il nous a semblé qu'il convenait tout d'abord d'entreprendre une étude dont le point de départ serait l'alliage binaire cuivre-aluminium ayant subi un traitement thermique tel qu'il ne présente que des phases stables. Notre premier souci a donc été de préparer les différentes phases qui interviennent dans ces alliages et de les étudier du point de vue de leurs caractéristiques micrographiques et électrochimiques. Les données que l'on possède en effet sur ces phases sont pauvres. Or, il est indispensable de bien les connaître si l'on veut interpréter le comportement vis-à-vis de la corrosion des alliages binaires dans lesquels elles interviennent et dont nous avons pu alors aborder l'étude.



La seconde étape de notre travail a consisté à étudier les alliages ternaires cuivre-aluminium-fer et cuivre-aluminium-nickel, dans le but de mettre en évidence l'effet spécifique de l'élément d'addition en ce qui concerne son influence sur la résistance de l'alliage vis-à-vis de la corrosion. Nous avons été amenée, au cours de cette étude, à déterminer la solubilité du fer et du nickel dans les alliages cuivre-aluminium et à préciser la forme sous laquelle ils précipitent lorsque leur concentration est suffisante.

Nous avons ensuite abordé l'étude des alliages quaternaires cuivre-aluminium-fer-nickel, avec l'espoir de déterminer les concentrations en fer et en nickel les plus favorables pour obtenir un alliage résistant à la corrosion.

Au cours de nos recherches, nous avons pu observer que les produits de corrosion qui se forment à la surface des échantillons, et dont on sait qu'ils ont une influence importante sur le comportement de l'alliage, dépendent d'une part de la composition des électrolytes utilisés, et d'autre part des conditions dans lesquelles l'écoulement de la solution se fait à la surface du métal. Cette observation nous paraît très importante et nous lui avons accordé, dans notre travail, une attention particulière.

Les méthodes expérimentales que nous avons utilisées sont principalement la métallographie et les techniques électrochimiques. Il s'agit de deux méthodes complémentaires puisqu'elles s'appliquent au métal et à la solution, c'est-à-dire aux deux partenaires de la corrosion.

Notre travail est divisé en quatre chapitres :

1- Méthodes et techniques expérimentales.

2- Influence du pH, de la concentration en oxygène dissous et de l'agitation des solutions sur la résistance à la corrosion des cupro-aluminiums binaires.



3 - Détermination électrochimique de la solubilité du fer et du nickel dans les cupro-aluminiums. Influence de ces deux éléments sur la tenue à la corrosion des cupro-aluminiums.

4 - Comportement des cupro-aluminiums dans les milieux neutre et sulfuré.



## CHAPITRE I

---

### METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

---

Les alliages cuivre-aluminium possèdent une structure complexe qui donne lieu encore actuellement à de nombreuses controverses.

Les phases métastables susceptibles d'apparaître au cours des traitements thermiques, dans ces alliages, rendent les résultats obtenus difficilement comparables entre eux, car les échantillons ne présentent pas toujours la même structure.

Notre travail n'a pas pour but d'étudier la structure des cupro-aluminiums. Cependant, nous avons été amenée à nous intéresser de très près aux relations entre les traitements thermiques et la structure de ces alliages, car il était indispensable que les échantillons que nous devions utiliser donnent des résultats reproductibles.

Dans le même but, nous avons attaché une très grande importance aux caractéristiques chimiques des alliages, ainsi qu'à leur état de surface. On sait en effet que le comportement des métaux et alliages vis à vis de la corrosion dépend pour une large part de ces deux facteurs.

Nous nous proposons, dans ce premier chapitre, d'indiquer les caractéristiques principales des alliages que nous avons utilisés, ainsi que les méthodes expérimentales que nous avons employées au cours de notre étude.



## I . ELABORATION DES ALLIAGES ET TRAITEMENTS THERMIQUES.

Les cupro-aluminiums utilisés industriellement contiennent toujours, outre les impuretés dues à la qualité des produits employés, des additions de fer, nickel et manganèse, et nous avons cherché à préciser l'influence spécifique de ces différents métaux.

Nous avons donc été amenée à élaborer, tout d'abord des alliages binaires Cu-Al, puis les ternaires au fer ou au nickel et les quaternaires Cu-Al-Fe-Ni et à leur faire subir des traitements thermiques tels, que l'on obtienne pour chacun d'eux la structure désirée.

### a) ELABORATION.

Nous avons employé des métaux aussi purs que possible afin que les impuretés résiduelles ne risquent pas de perturber nos expériences.

Tous les alliages utilisés ont été élaborés à partir du cuivre OFHC et d'aluminium Super-Suisse dont l'analyse est indiquée dans le tableau I.

Pour les alliages contenant des additions de fer ou de nickel, un alliage-mère à 50-50% en poids (Fe-Al ou Ni-Al) est tout d'abord fondu sous vide. Il est ensuite ajouté au cuivre dans les proportions désirées. Le fer utilisé est du fer OH et le nickel est ex-carbonyle.

Tous les alliages ont été fondus par haute fréquence, en creuset d'alumine, sous atmosphère d'argon. La coulée a été faite en coquille.

Tous les échantillons découpés à partir du lingot



TABLEAU I.

| Cuivre O.F.H.C. $10^{-6}$ |       |     |     |     |     |     |    |
|---------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| Fe                        | S     | As  | Pb  | Sb  | Se  | Ni  | O  |
| 4-9                       | 11-14 | 1-2 | 4-6 | 3-7 | 3-5 | 4-6 | 10 |

| ALUMINIUM SUPERSUISSE $10^{-6}$ |    |    |
|---------------------------------|----|----|
| Cu                              | Fe | Si |
| 2                               | 3  | 7  |

| FER O.H. $10^{-6}$ |           |       |    |       |
|--------------------|-----------|-------|----|-------|
| C                  | O         | Mn    | Si | S     |
| 85-100             | 1200-1500 | 50-80 | 50 | 25-40 |



sont de section circulaire. Leur surface apparente est de  $1\text{cm}^2$ .

b) TRAITEMENTS THERMIQUES.

Les principaux diagrammes d'équilibre relatifs aux cupro-aluminiums binaires sont ceux de CARPENTER et EDWARDS<sup>(1)</sup>, MACK et JEWETT<sup>(2)</sup>, SWANN et WARLIMONT<sup>(3)</sup> (figure 1). Ces diagrammes montrent l'existence de deux phases stables à la température ambiante,  $\alpha$  cubique à faces centrées et  $\gamma_2$  cubique complexe de composition voisine de  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ , et de quatre phases métastables dont trois phases martensitiques dérivées de la phase  $\beta$ , cubique centrée, présente à haute température :

- $\beta_1$ , obtenue par transformation ordre-désordre.
- $\beta'$ , martensitique, monoclinique ou triclinique dérivée de la phase  $\beta$ .
- $\beta'_1$ , martensitique, ordonnée par rapport à  $\beta'$  et dérivée de la phase  $\beta_1$ .
- $\gamma'$ , martensitique, hexagonale ou orthorhombique ordonnée et dérivée de la phase  $\beta_1$ .

Les paramètres de ces phases ont été calculés à partir de diagrammes de rayons X par GAILLARD<sup>(4)</sup> et NAKANISHI<sup>(5)</sup>.

SMITH, LINDLIEF<sup>(6)</sup> et MACK<sup>(7)</sup>, à l'aide des diagrammes TTT, ont, pour un alliage eutectoïde, proposé un schéma des transformations  $\beta = \alpha + \gamma_2$ . (figure 1 bis)

Ce schéma montre que, suivant la vitesse de refroidissement imposée à l'alliage, la perlite eutectoïde peut se former, soit à partir de  $\beta$ , soit à partir de  $\beta_1$ . De plus, la forme de la perlite (lamellaire ou globulaire) dépend de la teneur en aluminium (HAYNES<sup>(8)</sup>). Pour une teneur en aluminium de 12%, elle est lamellaire, pour 10,5%, elle est globulaire et à 11,4% Al on observe les deux formes.



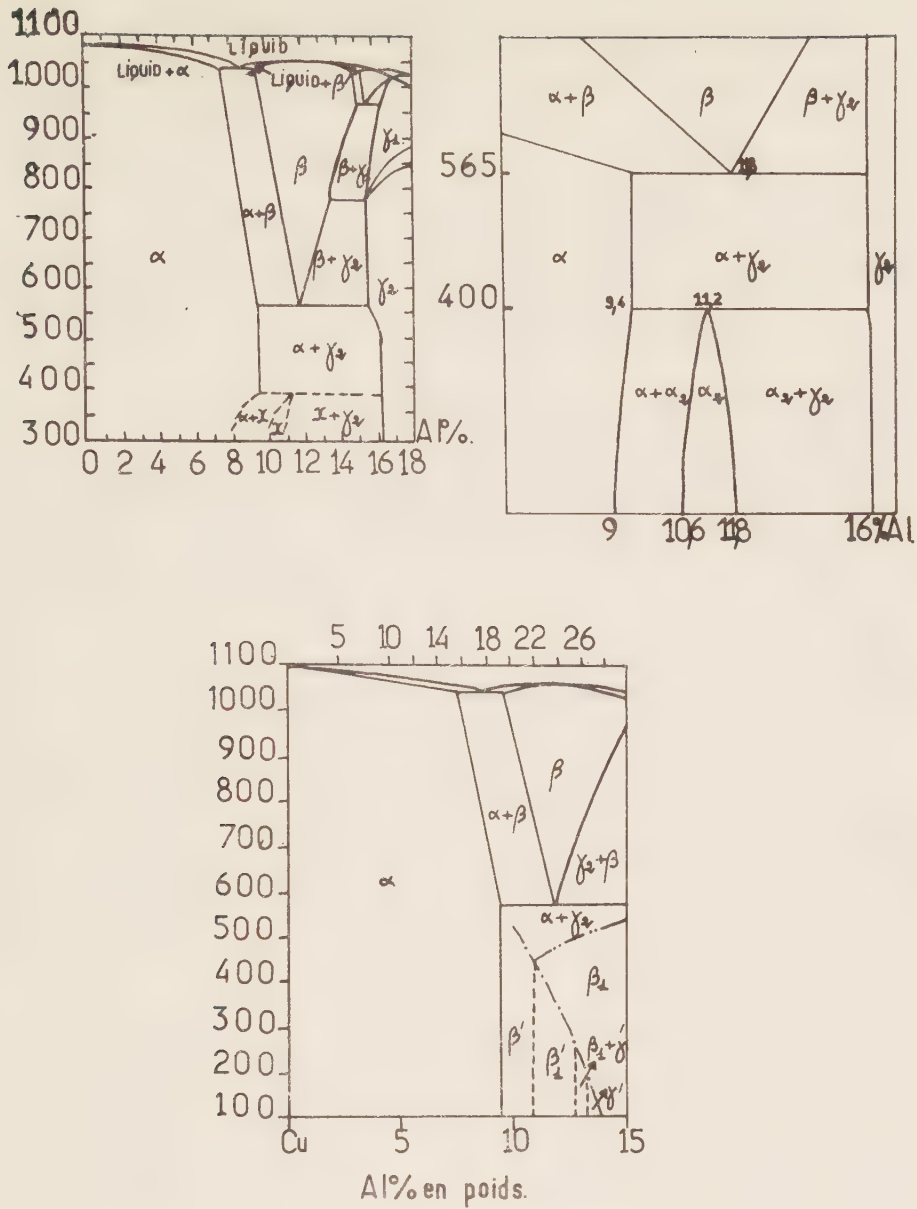


Figure 1 : Diagrammes d'équilibre Cuivre-Aluminium.

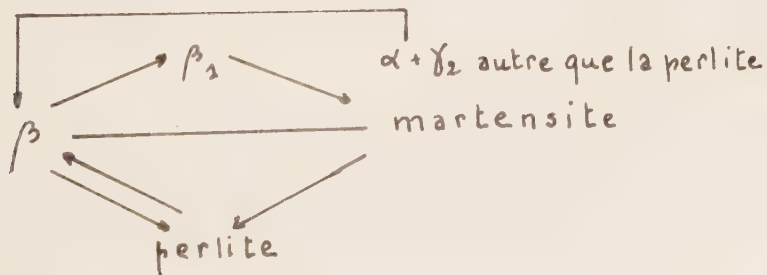


Figure 1bis: Transformations  $\beta = \alpha + \gamma_2$ .



L'addition d'éléments tels que le fer et le nickel entraîne des modifications dans le diagramme d'équilibre des cupro-aluminiums.

Le fer donne lieu à une précipitation de Fe ( $\delta$ ) aussi bien dans la phase  $\alpha$  que dans l'eutectoïde. La phase  $\gamma_2$  du type Fe-Al est cubique centrée ordonnée.

Le nickel est l'élément le plus actif ; il modifie les température et vitesse de la transformation eutectoïde. La phase  $\gamma_2$  au nickel est proche de la formule Ni-Al cubique centrée ordonnée.

Toutes ces considérations nous ont conduit, d'une part, à faire varier la teneur en aluminium de 0 à 17% afin d'étudier le comportement des différentes phases dans un milieu donné, puis de fixer une vitesse de refroidissement suffisamment lente pour éliminer toutes les phases métastables.

Ainsi, un recuit de 24h à 850°C, sous argon, suivi d'un refroidissement continu à raison de 15°/heure, permet d'obtenir les phases  $\alpha$  et eutectoïde pour des échantillons alliés ou non contenant de 3 à 11,8% d'aluminium.

Les échantillons à 17% d'Al ont été portés à 700°C pendant 48 heures et refroidis dans le four. La phase obtenue est  $\gamma_2$ .

Par trempe à partir de 900°C, la structure martensitique observée sur les échantillons à 11,8% Al peut être un mélange des 2 phases  $\gamma'$  et  $\beta'$ . Nous l'appellerons  $\beta'$ .

#### c) TRAITEMENTS DE SURFACE DES ECHANTILLONS.

Les échantillons, après recuit, sont polis.



Le polissage mécanique au papier 600, sous eau, a été le plus souvent utilisé au cours de notre étude. Il est en général suivi d'un nettoyage de la surface par ultra-sons.

Cependant, nous avons été amenée à mettre au point un mode de polissage électrolytique qui peut servir à tous les alliages monophasés, alliés ou non.

Pour les échantillons monophasés  $\alpha$ , le bain de polissage composé de  $100\text{cm}^3$  d'acide acétique +  $20\text{cm}^3$  d'eau + 25g d'anhydride chromique, employé avec une cathode en acier inoxydable sous une tension à vide de 10 volts et une intensité de  $0,2\text{A}/\text{cm}^2$ , donne de bons résultats à condition que les échantillons soient préalablement polis jusqu'au papier 600 sous eau (figure 2).

Pour tous les alliages à structure martensitique, le bain de polissage est composé de  $100\text{cm}^3$  d'acide orthophosphorique +  $20\text{cm}^3$  d'eau + 25g d'anhydride chromique. La cathode est en acier inoxydable, la tension à vide de 4 volts et l'intensité de  $0,1\text{A}/\text{cm}^2$  (figure 3).

Pour la phase  $\chi_2$ , un bain composé de  $50\text{cm}^3$  de perchlorure de fer +  $150\text{cm}^3$  d'eau, à  $38-40^\circ\text{C}$ , employé avec une cathode de cuivre horizontale sous une intensité maximale de  $0,1\text{A}/\text{cm}^2$ , provoque la formation sur le métal d'une couche épaisse sans auréole, qui se dissout instantanément dans l'acide nitrique concentré. L'échantillon, qu'il soit recuit ou brut de coulée, est ainsi débarrassé de toute trace de polissage mécanique (papier 600) et son aspect est brillant (figure 4). Il reste à noter que la phase  $\chi_2$  présente une très grande fragilité ; son polissage mécanique est délicat et nécessite de grandes précautions.

Ces bains de polissage ont été utilisés pour une



étude particulière où seul le pH de la solution variait. En effet, la couche d'oxydes formée à la surface de l'échantillon provoque, dans les mesures de potentiel et de vitesse de corrosion, un manque de reproductibilité dû au fait que l'épaisseur de la couche varie avec le temps de polissage et d'immersion dans la solution considérée.

Ainsi la figure 5 représente les courbes de polarisation cathodique d'échantillons monophasés plongeant dans une solution à 3% de chlorure de sodium désaérée. On voit que, quel que soit le temps d'immersion, l'échantillon poli électrolytiquement présente, par rapport à celui poli mécaniquement au papier 80, un palier qui correspond à la réduction de la couche d'oxydes formée au polissage électrolytique. Cette couche disparaît peu à peu si la durée de l'immersion de l'échantillon se prolonge.

Après polissage, les échantillons sont attaqués et examinés micrographiquement avant d'être enrobés dans une résine inerte chimiquement. Un fil électrique soudé à une plaquette de cuivre est introduit dans un tube de verre coudé et assure le contact électrique de l'échantillon.

#### d) ANALYSE DES ALLIAGES.

Tous les alliages ont été analysés par méthode spectrophotométrique : cuivre fer et nickel par absorption atomique, aluminium et manganèse par émission de flamme. Les solutions étalons ont été préparées à partir de métaux utilisés pour l'élaboration des alliages.

## II . COMPOSITION DES SOLUTIONS.

Les solutions employées dans nos expériences sont des solutions aqueuses à 3% de chlorure de sodium, dont le pH





Figure 2

Echantillon à 8,5% Al poli électrolytiquement.



Figure 3

Echantillon à 11,8% Al marten-  
sitique poli électrolytiquement.



Figure 4

Echantillon <sub>2</sub> à 17% Al  
poli électrolytiquement.



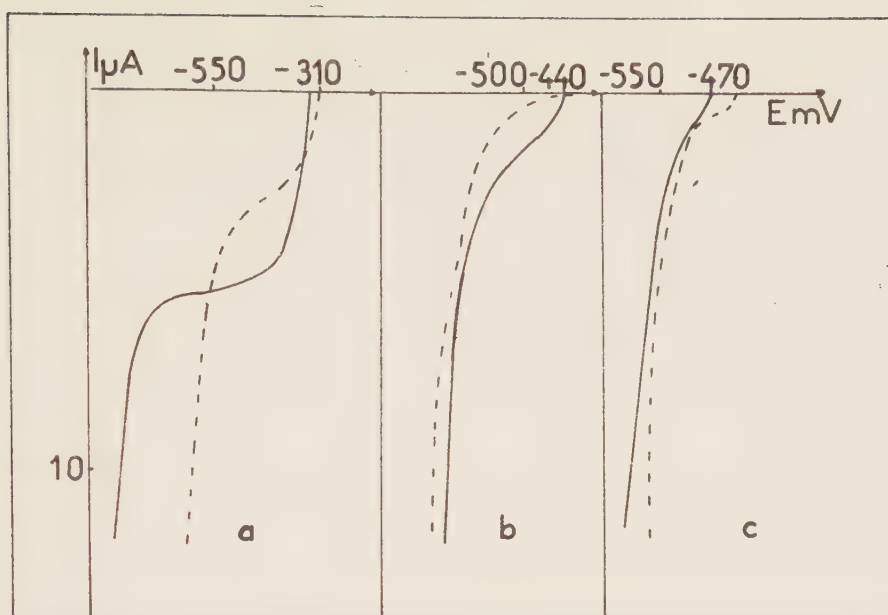


Figure 5 : Courbes de polarisation cathodique en fonction du mode de polissage et du temps d'immersion.

a) polissage électrolytique

b) polissage papier 600

c) polissage papier 80

— Dès l'immersion

----- Après 15 heures d'immersion.

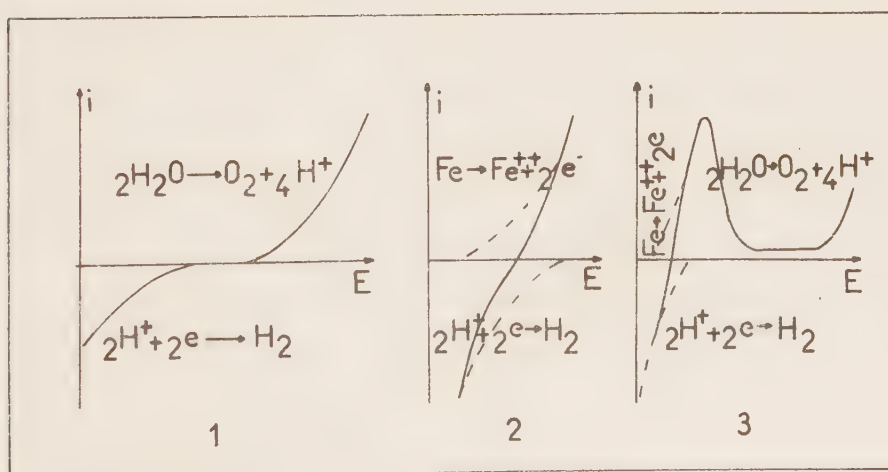


Figure 6 : Types de courbes globales.



est amené à la valeur choisie par addition soit d'acide chlorhydrique, soit de soude.

Dans la première partie de notre travail, nous avons été amenée à faire varier le pH de 0 à 14. Cependant, le plus grand nombre de nos expériences a été fait à  $\text{pH} = 1$ , pour lequel l'addition d'ions  $\text{Cl}^-$  amène une accélération de la vitesse d'attaque des cupro-aluminiums, ce qui permet bien souvent de rendre les phénomènes plus nets.

Les solutions sont désaérées par barbotage d'azote pendant 45 minutes avant l'introduction de l'échantillon, ou saturées en oxygène, le barbotage étant maintenu pendant la durée de l'expérience. Elles sont agitées ou non, suivant les cas, à l'aide d'un dispositif magnétique, et thermostatées à  $25^\circ\text{C}$ . La présence d'oxygène dissous et l'agitation de la solution présentent une influence très grande sur le comportement des échantillons étudiés. Nous aurons l'occasion de revenir à différentes reprises sur l'importance de ces deux facteurs.

### III . TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

#### a) MESURE DU POTENTIEL DE CORROSION.

La connaissance du potentiel de corrosion et la façon dont il évolue avec le temps avant de se stabiliser, permettent d'obtenir des renseignements sur le comportement d'un métal ou d'un alliage dans un milieu donné.

- Un métal dont le potentiel décroît de façon continue, se dissout dans la solution considérée jusqu'à sa disparition complète.
- Un métal dont le potentiel croît de façon continue, est susceptible de se passiver par formation d'un



film insoluble dans la solution.

- Si le potentiel décroît dès l'immersion pour tendre ensuite vers des valeurs plus positives, le métal peut se passiver après un début d'attaque.
- Si le métal présente, à l'immersion, une couche passive soluble dans le milieu considéré, son potentiel, après un brusque accroissement, tendra vers des valeurs plus négatives.

Dans nos expériences, le potentiel de corrosion, ou de dissolution, a été repéré par rapport à une électrode au calomel saturé, à l'aide d'un millivoltmètre électronique. Le potentiel atteint une valeur stationnaire au bout de 15 minutes d'immersion des échantillons dans le cas des solutions saturées en oxygène ; en solutions désaérées, il ne se stabilise pas, même après plusieurs heures d'immersion.

Si les courbes d'évolution du potentiel de corrosion renseignent sur le comportement futur de l'échantillon dans le milieu, elles sont insuffisantes pour donner une mesure quantitative de la vitesse de corrosion. Il faut alors faire appel au tracé des courbes de polarisation à partir desquelles on peut calculer l'intensité du courant de corrosion, soit par la méthode de la droite de TAFEL, soit par la méthode de la résistance de polarisation.

#### b) COURBES INTENSITE-POTENTIEL.

L'allure des courbes globales, qui sont les résultantes des courbes élémentaires anodique et cathodique, permet tout d'abord de préciser la nature d'un système.

La figure 6 représente quelques types de courbes



globales caractéristiques de systèmes différents.

La courbe (1) est relative à l'oxydo-réduction de la solution ; le métal n'intervient pas dans l'électrolyse. Il ne se corrode pas. C'est le cas par exemple de l'électrode de platine dans l'acide sulfurique.

La courbe (2), relative à un métal qui se corrode (par exemple du fer dans l'acide chlorhydrique) peut correspondre à plusieurs réactions anodiques ou cathodiques.

Quant à la courbe 3, elle présente l'allure générale des métaux ou alliages susceptibles de se passiver. C'est le cas d'un acier inoxydable 18-10 dans une solution d'acide sulfurique.

On y détermine plusieurs domaines :

- Le domaine actif où le métal s'attaque ; il y a formation d'un pic d'oxydation qui correspond à la formation d'un film protecteur sur le métal.

- Le domaine passif où le film protège effectivement le métal.

- Le domaine transpassif où il y a attaque du métal.

La vitesse de corrosion d'un métal ou d'un alliage peut être calculée à partir du tracé expérimental des courbes intensité-potentiel. Deux méthodes peuvent être utilisées.

La méthode la moins rapide consiste à extrapoler au potentiel de corrosion, la partie linéaire anodique ou cathodique de la relation de TAFEL  $\eta = f(\log i)$ .

$\eta$ , surtension anodique ou cathodique, représente la différence entre le potentiel pris par l'échantillon et le



potentiel de corrosion, quand l'intensité passant entre l'échantillon et la contre électrode varie.

La loi de TAFEL n'est valable que dans certaines conditions expérimentales.

Il faut tout d'abord que la réaction considérée soit unique et contrôlée par l'énergie d'activation et qu'il n'y ait aucune autre forme de polarisation ohmique ou de concentration. Cette dernière peut d'ailleurs être éliminée par l'agitation des solutions.

La partie rectiligne de la courbe  $E = f(\log i)$  débute généralement pour une surtension de 40 à 50mv et son domaine d'existence varie de une à deux unités de logarithme. La méthode de TAFEL est destructive puisque la surtension peut atteindre 1000mV, ce qui risque de modifier l'état de surface de l'échantillon, même dans le domaine cathodique le plus souvent exploré.

La seconde méthode est celle de la mesure de la résistance de polarisation.

Elle repose sur l'existence d'une partie rectiligne sur la courbe  $i = f(E)$  au voisinage du potentiel de corrosion. L'inverse de la pente  $\frac{\Delta E}{\Delta i}$  de cette partie linéaire a les dimensions d'une résistance, d'où son nom résistance de polarisation  $R$  (exprimée en ohms).

Les travaux de STERN et GEARY<sup>(9)</sup> ont permis de donner une expression mathématique de la relation qui existe entre la résistance de polarisation et l'intensité du courant de corrosion.

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = R = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3 i_{cor.} (\beta_a + \beta_c)}$$



$\beta_a$  et  $\beta_c$  étant les valeurs des pentes des droites de TAFEL anodique et cathodique (elles s'expriment en millivolts par unité de logarithme).

Pour un système ayant une faible intensité de courant de corrosion, on observera une résistance de polarisation élevée, et pour un système possédant une vitesse d'attaque élevée, on mesurera une faible résistance de polarisation.

La méthode de mesure par résistance de polarisation a l'avantage d'être plus rapide que l'extrapolation de TAFEL : cela permet, de mesurer la vitesse initiale de corrosion d'un métal, de la suivre au cours du temps tout en n'imposant au métal que des valeurs de potentiel proches de celle du potentiel de corrosion. L'état de surface de l'échantillon n'est pas modifié.

Elle peut être employée même lorsqu'une polarisation de concentration intervient ce qui exclut totalement l'utilisation de la méthode de la droite de TAFEL.

### c) CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Les courbes intensité-potentiel ont été tracées à l'aide du montage potentiocinétique représenté par la figure 7.

Il s'agit d'un dispositif à 3 électrodes : l'électrode de référence, au calomel saturé, et l'électrode de travail, sont reliées à un potentiostat qui sert à imposer le potentiel à l'échantillon. On enregistre l'intensité du courant qui circule entre l'échantillon et une électrode auxiliaire de platine. Un millivoltmètre électronique à forte impédance d'entrée ( $10^{12}$  ohms) sert à contrôler le potentiel de l'échantillon. Pour mesurer la résistance de polarisation, le millivolt-



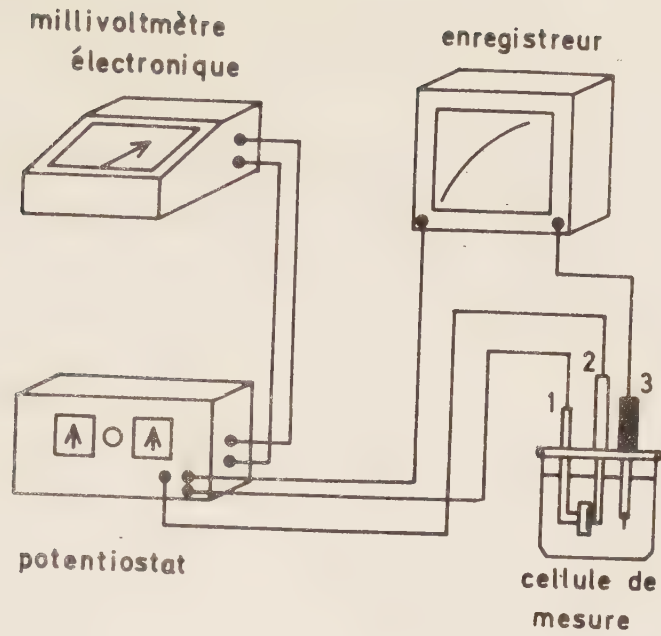


Figure 7 : Montage potentiocinétique.

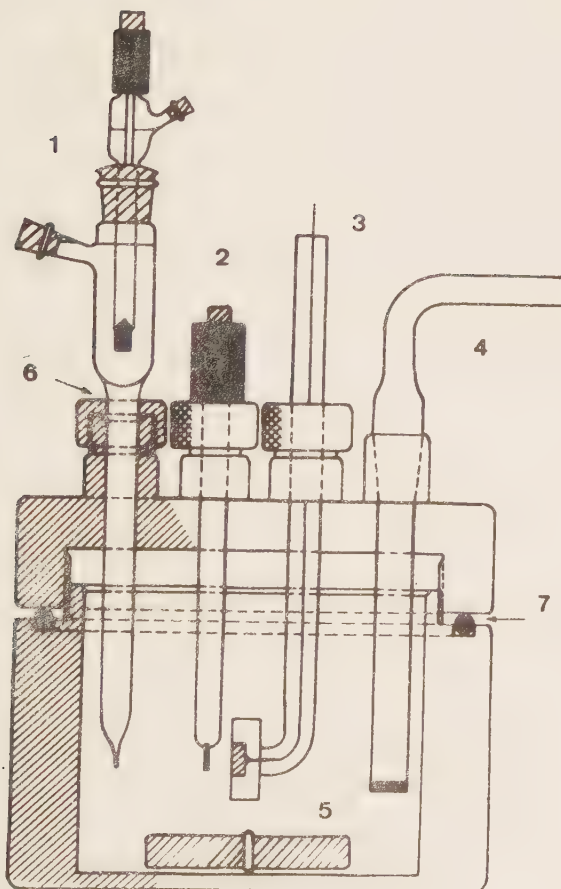


Figure 8  
Cellule de mesure.



mètre de contrôle doit être d'une grande sensibilité ; en effet, il doit pouvoir déceler le millivolt.

Les courbes de polarisation cathodique et anodique ont été obtenues en faisant varier linéairement le potentiel au cours du temps à l'aide d'un moteur adapté au potentiomètre du potentiostat. C'est la vitesse de 1 volt/h qui a été adoptée pour le déroulement des potentiels.

La cellule de mesure (figure 8) utilisée pour le travail expérimental, est composée d'un cylindre en verre d'une capacité de  $400\text{cm}^3$ , le couvercle en matière plastique laisse passer les électrodes et le système de barbotage des gaz. Elle est opaque afin d'éviter autant que possible l'effet BECQUEREL.

Cet effet, sensible sur le cuivre et ses alliages, se traduit par l'apparition d'une différence de potentiel, variable suivant les conditions des expériences. Il prend naissance entre 2 électrodes éclairées de façon différente ou sur une éprouvette inégalement éclairée ; c'est un phénomène photovoltaïque où l'eau joue un grand rôle. Son influence s'exerce principalement dans la couche d'adsorption à la surface de l'électrode et le rayonnement lumineux intervient pour déplacer les équilibres d'oxydo-réduction.

L'utilisation d'une cellule noire nous a permis dans la plupart des cas, d'obtenir une meilleure reproductibilité des résultats.



## CHAPITRE II

---

### INFLUENCE DU pH, DE LA CONCENTRATION EN OXYGENE DISSOUS ET DE L'AGITATION DES SOLUTIONS SUR LA RESISTANCE A LA CORROSION DES CUPRO-ALUMINIUMS BINAIRES.

---

Le comportement d'un métal ou d'un alliage dont la composition chimique et les caractéristiques structurales sont données, dépend de très nombreux facteurs qui définissent la solution dans laquelle le métal ou l'alliage est plongé. Il faut notamment envisager l'influence du pH, de la concentration en oxygène dissous et de l'agitation de la solution.

Dans le cas des cupro-aluminiums, les deux derniers facteurs présentent une importance particulière. L'utilisation de ces alliages a en effet montré qu'ils pouvaient être le siège de phénomènes de corrosion intense, par exemple dans les eaux stagnantes où la concentration en oxygène est faible, et l'agitation nulle. Cette observation est fondamentale car on sait, qu'en général c'est dans les milieux riches en oxygène et agités, que la corrosion des métaux est rapide.

Nous avons donc effectué nos expériences dans des milieux où ces facteurs sont aussi bien définis que possible.

En ce qui concerne l'oxygène, il est très difficile d'en fixer la concentration à une valeur préalablement choisie.



De plus, elle évolue avec le temps si bien que la reproductibilité des expériences est mauvaise. Nous avons donc utilisé des solutions désaérées, c'est-à-dire où la teneur en oxygène est inférieure aux limites de détection des méthodes classiques de dosage, ainsi que des solutions saturées en oxygène qui, dans le cas de nos essais, en contiennent 7,5 mg par litre.

Le problème de l'agitation des solutions est également délicat. Pour des raisons pratiques, les mesures électrochimiques ont été faites dans des solutions agitées à l'aide d'un dispositif magnétique. Or, si l'agitation peut être plus ou moins vive suivant le nombre de tours que fait le barreau aimanté par unité de temps, il n'est pas possible d'en donner une valeur représentative.

Nous avons donc procédé de la façon suivante : l'agitation de l'électrolyte a été faite en fixant de façon aussi précise que possible la vitesse de rotation du barreau aimanté, puis les phénomènes ont été reproduits dans une installation annexe dans laquelle la solution était en mouvement et qui était conçue de façon telle que la vitesse de l'électrolyte puisse être mesurée.

Dans ce chapitre, nous allons étudier successivement le comportement des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma_2$  prises individuellement, puis celui des alliages monophasés et biphasés contenant 8,5, 10,5 et 11,8% d'aluminium. (28)

## I . ETUDE DES DIFFERENTES PHASES DE L'ALLIAGE CUIVRE-ALUMINIUM.

### a) SOLUTIONS DESAEREES.

#### 1) Mesure du potentiel.

La remarque principale résultant de nos expériences est que le potentiel de dissolution des cupro-aluminiums



TABLEAU II

| PH       | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   | 13   |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\alpha$ | -367 | -316 | -328 | -313 | -266 | -284 | -327 | -284 | -350 | -337 | -265 | -352 | -400 | -537 |
| $\beta'$ | -350 | -321 | -270 | -320 | -380 | -370 | -356 | -358 | -400 | -342 | -480 | -475 | -425 | -540 |
| $\chi_2$ | -475 | -505 | -540 | -537 | -485 | -555 | -600 | -570 | -535 | -575 | -570 | -615 | -610 | -611 |

Potentiel des phases  $\alpha$ ,  $\beta'$  et  $\chi_2$  repérés par rapport à l'électrode au calomel saturé (mV).



peut subir des variations importantes (100 mV par exemple) surtout pour les pH basiques, même si tous les facteurs dont nous avons parlé précédemment sont fixés avec soin, et même si la mesure est faite après une durée d'immersion des échantillons de 15 h. Il faut noter toutefois que le potentiel de dissolution du cuivre, des phases  $\alpha$  (8,4% Al),  $\beta'$  (11,8% Al) et  $\gamma_2$  (17% Al), devient de plus en plus négatif lorsque le pH augmente. A tous les pH, c'est la phase  $\gamma_2$  qui a le potentiel le plus négatif.

Le tableau II indique, pour différents pH, les valeurs moyennes du potentiel de dissolution résultant de plusieurs mesures pour le cuivre et les phases  $\alpha$ ,  $\beta'$  et  $\gamma_2$ . On observe bien que le potentiel de dissolution de la phase  $\gamma_2$  est toujours le plus négatif. Dans le cas d'alliages polyphasés contenant la phase  $\gamma_2$ , c'est donc celle-ci qui constituera l'anode et sera attaquée.

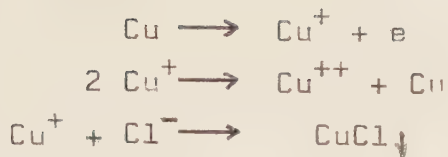
Comme on le verra plus loin, l'intensité du courant de corrosion est très faible, quel que soit le pH. Il s'agit donc d'un système lent et il est raisonnable de penser que la position des courbes élémentaires anodique et cathodique est telle (figure 9), que le seuil de potentiel de la courbe élémentaire anodique  $E_A$ , est plus noble que celui de la courbe élémentaire cathodique  $E_C$ .

Dans ces conditions, le potentiel de dissolution est mal déterminé, comme cela se produit dans certains cas, niobium en milieu acide par exemple (10).

Une seconde interprétation peut être proposée.

Le cuivre peut se dissoudre sous la forme  $\text{Cu}^+$  ou  $\text{Cu}^{++}$ . La concentration de ces ions dépend de la teneur de la solution en oxygène et en chlorure. Les réactions pouvant intervenir sont (11, 12, 13) :





Bien que les expériences soient faites en solution désaérée, la concentration de l'oxygène dissous n'est pas nulle et de plus elle peut varier d'une expérience à l'autre. Une faible variation de la teneur en oxygène dissous peut modifier la position de la courbe élémentaire cathodique, et donc, faire varier la valeur du potentiel de dissolution.

On verra dans le paragraphe suivant que le potentiel de dissolution de ces mêmes alliages en solution saturée en oxygène est reproductible de façon très satisfaisante ( $\pm 5$  mV).

L'influence des traces d'oxygène dissous paraît donc fondamentale.

## 2) Courbes intensité-potentiel.

Les courbes intensité-potentiel tracées avec le cuivre et les différentes phases présentent, en particulier dans le domaine anodique, un certain nombre de pics qui rendent souvent impossible la détermination de l'intensité du courant de corrosion par la méthode de TAFEL. Cependant, en utilisant les courbes cathodiques, nous avons pu mesurer cette intensité.

## COURBES DE POLARISATION CATHODIQUE.

Elles ont été tracées à partir du potentiel de dissolution vers les potentiels plus négatifs. Elles ne présentent aucune particularité à aucun pH pour la phase  $\gamma_2$ . Pour la phase  $\alpha$ , un pic apparaît au-dessus de pH 9. Il se



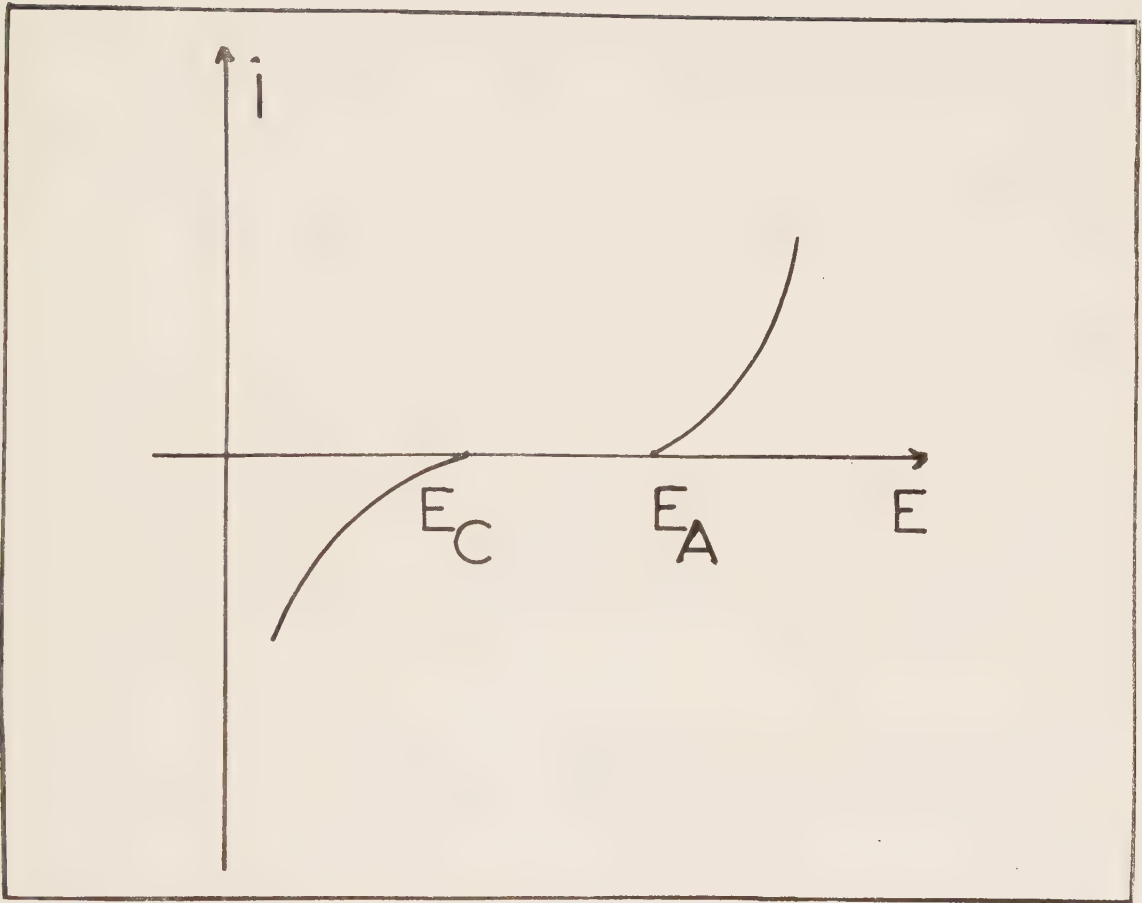


Figure 9

Courbes élémentaires d'un système lent.



situe vers - 600 mV/E.C.S.. Quand le pH atteint 12 ou 13, un nouveau pic se forme vers - 800 mV/E.C.S. . Ce deuxième pic existe également sur les courbes relatives à la phase  $\beta'$  (figure 10). A un pH  $\geq 14$ , aucun pic n'apparaît.

Pour que les courbes intensité-potentiel présentent un pic, il faut qu'un produit de corrosion insoluble reste fixé à la surface de l'électrode.

Aux pH auxquels apparaissent ces pics, les réactions possibles sont :



La réaction 1 correspond vraisemblablement au premier pic et la réaction 2 au second.

Il faut noter que les courbes retour, tracées depuis les potentiels très négatifs vers les potentiels moins négatifs, ne présentent pas de pic, ce qui confirme notre interprétation ( figure 10).

Nos expériences montrent donc que les courbes de polarisation cathodique relatives aux phases riches en aluminium, ne présentent pas de pic ou n'en présentent qu'aux potentiels très cathodiques. Ce comportement correspond au fait que l'addition d'aluminium au cuivre déplace le potentiel de dissolution vers les valeurs négatives et aussi que l'alumine hydratée qui se forme sur les échantillons empêche la formation des oxydes de cuivre.



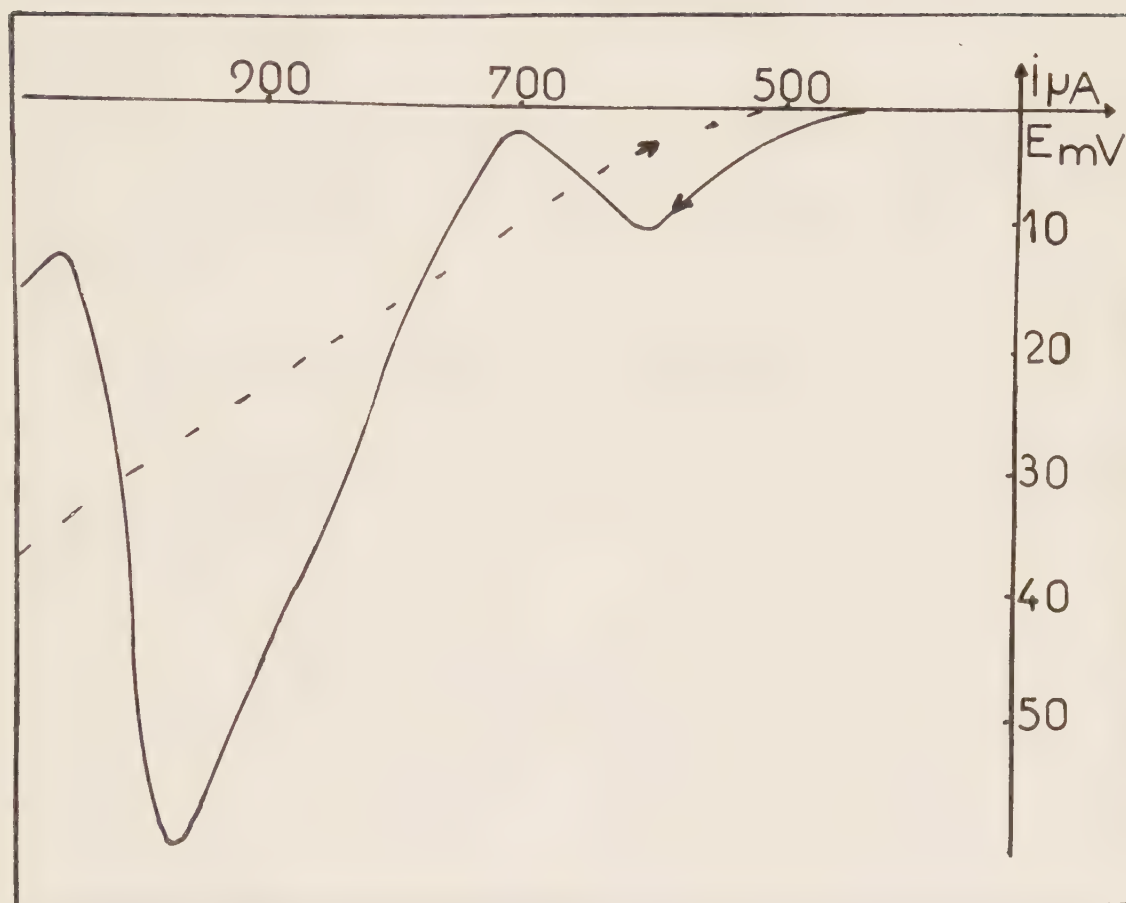


Figure 10

Courbes de polarisation cathodique à pH basique d'échantillons Cu,  $\alpha$ ,  $\beta'$  dans les solutions désaérées.



La courbe de la figure 11 donne l'intensité du courant de corrosion du cuivre et des différentes phases étudiées en fonction du pH. Pour tous les échantillons, l'intensité est plus élevée aux pH inférieurs à 2 et aux pH supérieurs à 10. Cependant, l'intensité du courant de corrosion est toujours très faible. Pour la phase  $\gamma_2$ , la plus attaquable, l'intensité est maximale à pH 1 mais n'excède pas  $5,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Il n'y a donc pas corrosion notable de ces phases prises individuellement, dans les conditions expérimentales choisies.

#### COURBES DE POLARISATION ANODIQUE.

Elles ont été tracées à la suite des courbes cathodiques. Un, deux ou trois pics peuvent apparaître (figures 12, 13, 14).

Nous avons imposé successivement des potentiels croissant de 50 en 50 mV à partir du potentiel de dissolution et attendu que l'équilibre s'établisse. L'analyse de la solution montre que la première réaction correspond à la formation de  $\text{Cu}^+$ . Entre 100 et 150 mV au-delà du potentiel de dissolution, des ions  $\text{Cu}^{++}$  se forment. Les pics correspondent donc à la formation de chlorures cuivreux et cuivrique qui créent une résistance au passage du courant, insuffisante toutefois pour passiver les échantillons.

#### b) SOLUTIONS SATUREES EN OXYGENE.

En milieu saturé en oxygène, deux cas ont été envisagés : le cas où la solution est agitée mécaniquement et par le barbotage d'oxygène lui-même, et le cas où la solution n'est pas du tout agitée, le barboteur à oxygène se trouvant



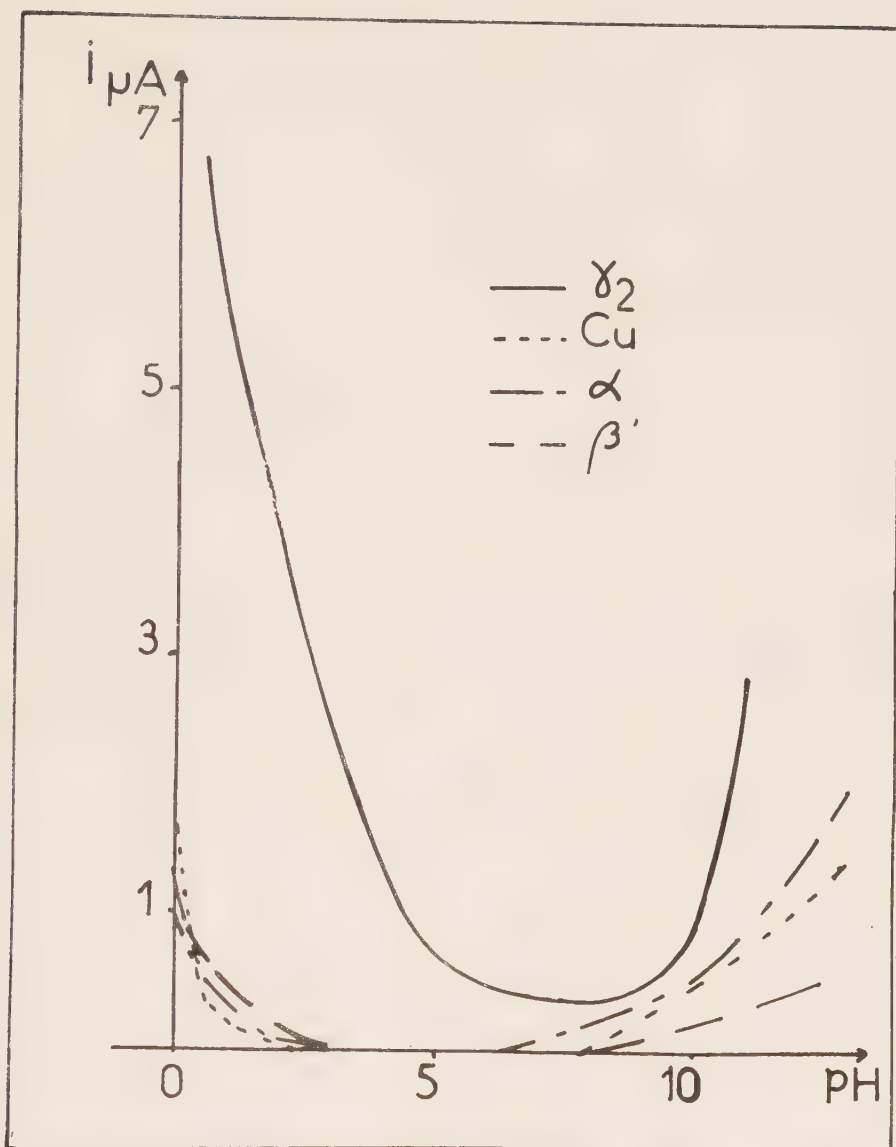


Figure 11

Courbes  $I = f(\text{pH})$  pour les échantillons Cu,  $\alpha$ ,  $\beta'$  et  $\gamma_2$  en solutions désaérées.



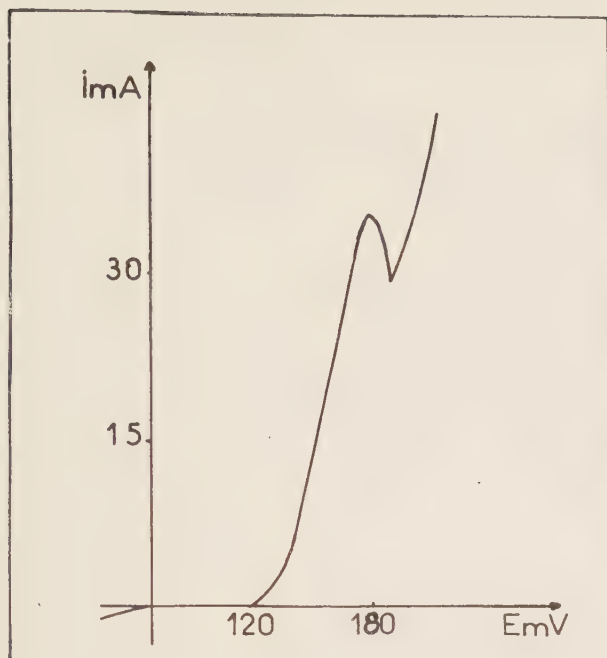


Figure 12

Courbe de polarisation anodique d'un échantillon  $\alpha_2$  dans une solution désaérée à pH = 4.

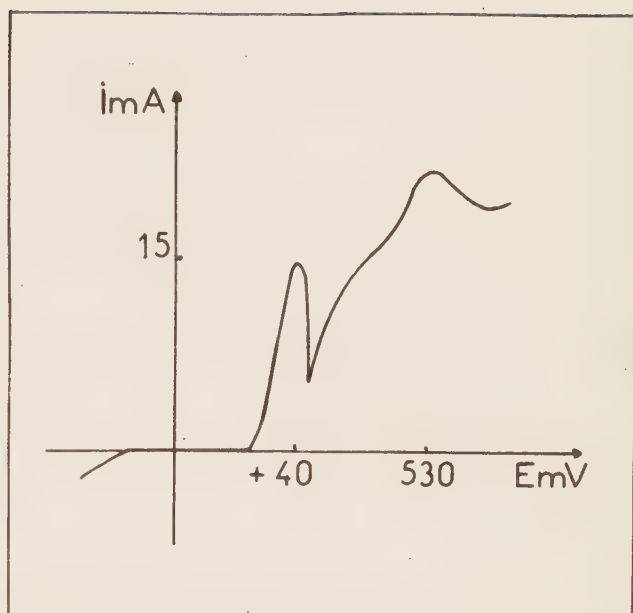


Figure 13

Courbe de polarisation anodique d'un échantillon  $\beta'$  dans une solution désaérée à pH = 4.

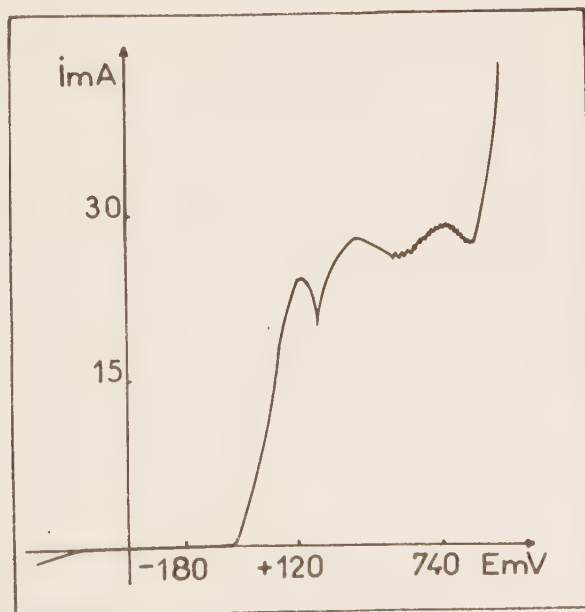


Figure 14

Courbe de polarisation anodique d'un échantillon  $\alpha$  dans une solution désaérée à pH = 4.



placé juste au-dessus de la solution, préalablement saturée en oxygène.

Les expériences sont faites en solution aqueuse à 3% de chlorure de sodium, ajustée à pH 1.

### 1) Mesure du potentiel.

Contrairement à ce qui se passe en milieu désaéré, le potentiel de dissolution après un quart d'heure d'immersion est stable et reproductible ( à  $\pm 5$  mV près) (tableau III).

En milieu agité, les potentiels de dissolution varient peu, de - 275 à - 295 mV/E.C.S. pour les échantillons monophasés. Ils sont de l'ordre de - 320 mV/E.C.S. pour les alliages biphasés.

En milieu non agité, l'influence de la teneur en aluminium est beaucoup plus grande. Si les alliages biphasés ont à peu près le même potentiel qu'en milieu agité, les monophasés, au contraire, prennent un potentiel de 100 mV plus anodique que celui correspondant au milieu agité.

En milieu non agité, le potentiel mesuré sur l'échantillon est le potentiel mixte film-échantillon. Ce film, de potentiel plus anodique que le métal, forme avec celui-ci une pile galvanique dont l'intensité est d'autant plus grande que la différence de potentiels entre le film et le métal est plus élevée.

Lorsque le film superficiel, dont la nature sera indiquée plus loin, est éliminé par l'agitation, le métal à nu se corrode normalement.



TABLEAU III

| Echantillons | Solution agitée |                                          |                    | Solution non agitée |                    |                       |                                  |
|--------------|-----------------|------------------------------------------|--------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|----------------------------------|
|              | Ed mV/ECS       | I <sub>cor</sub> $\mu$ A/cm <sup>2</sup> | R <sub>1</sub> Pol | Ed mV/ECS           | R <sub>2</sub> Pol | K = $\frac{R_1}{R_2}$ | I <sub>HA</sub> /cm <sup>2</sup> |
| Cu           | -290            | 22                                       | 1400               | -175                | 330                | 4,2                   | 92,8                             |
| CuAl 1%      | -282            | 16                                       | 1100               | -175                | 300                | 3,6                   | 57,6                             |
| 3%           | -288            | 20,2                                     | 1400               | -180                | 440                | 3                     | 60,6                             |
| 5%           | -282            | 25,4                                     | 900                | -190                | 430                | 2                     | 50,8                             |
| 7%           | -276            | 21,5                                     | 1100               | -185                | 430                | 2,5                   | 55,7                             |
| 8,5%         | -292            | 29                                       | 620                | -192                | 500                | 1,25                  | 36,3                             |
| 10,4%        | -310            | 50                                       | 230                | -324                | 470                | 0,48                  | 24                               |
| 10,9%        | -318            | 52,5                                     | 230                | -327                | 390                | 0,58                  | 30,4                             |
| 11,8%        | -320            | 66                                       | 230                | -327                | 470                | 0,52                  | 34,3                             |

Solution à 3% NaCl pH = 1  $\pm$  0,01, saturée en O<sub>2</sub>, 25°C.

Polissage papier 600.



En milieu aéré et non agité, il doit se produire une polarisation de concentration normale.

Lorsque les alliages sont biphasés, le film moins dense ne peut plus se fixer à la surface des échantillons étant donnée leur forte teneur en aluminium, si bien que le potentiel de dissolution n'est pratiquement plus sensible à l'agitation. Le potentiel en solution non agitée est cependant toujours plus négatif que celui mesuré en solution agitée.

## 2) Courbes intensité-potentiel.

### COURBES DE POLARISATION CATHODIQUE.

Elles permettent de déterminer l'intensité du courant de corrosion lorsque le milieu est agité.

En milieu non agité, par contre, la présence de pics empêche d'utiliser la méthode de TAFEL ( figure 15 ). Pour pallier cette difficulté, nous avons déterminé le rapport K des résistances de polarisation mesurées en milieu agité et non agité et, à partir de ce rapport et connaissant l'intensité du courant de corrosion dans le milieu agité, nous avons calculé l'intensité du courant de corrosion en milieu non agité :

$$I_{\text{non agité}} = K \cdot I_{\text{agité}}$$

Le tableau III donne les résultats obtenus. On observe que :

- En solution agitée, l'intensité du courant de corrosion, pratiquement indépendante de la teneur en aluminium dans la phase  $\alpha$ , croît lorsque l'alliage devient biphasé. L'augmentation de l'intensité du courant de corrosion a pour origine l'existence d'un courant galvanique qui se superpose aux courants de corrosion relatifs à chacune des deux phases.



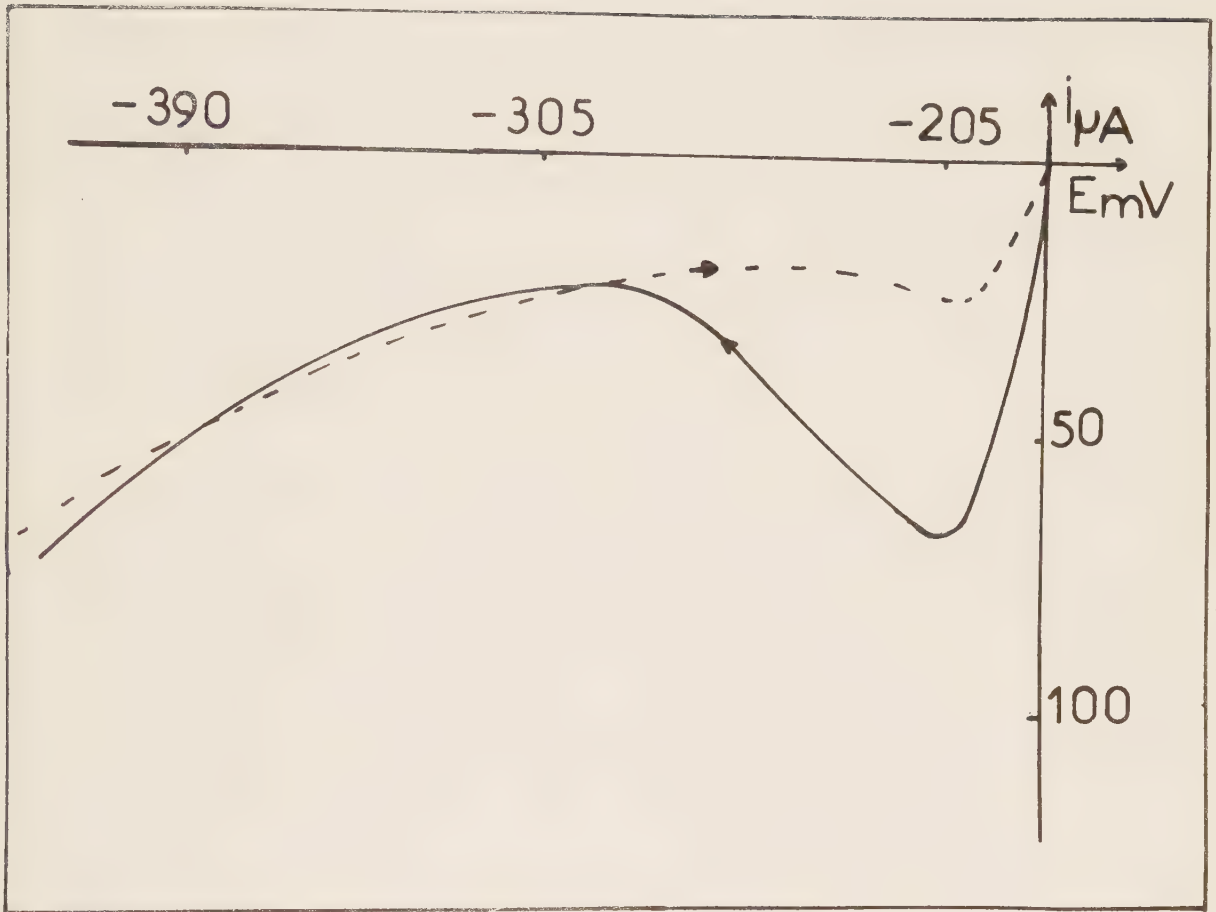


Figure 15

Courbe de polarisation cathodique  
d'un échantillon monophasé en  
milieu non agité.



- En solution non agitée, l'intensité du courant de corrosion, relativement forte pour la phase  $\alpha$ , diminue lorsque l'alliage devient biphasé.

L'intensité élevée du courant de corrosion des alliages monophasés en milieu non agité est due à la présence du produit de corrosion à la surface des échantillons. Il s'agit vraisemblablement du complexe  $(\text{CuCl})$  (11, 12, 13). On peut remarquer que l'intensité du courant de corrosion du cuivre en milieu non agité est quatre fois plus grande qu'en milieu agité. Pour les alliages monophasés, l'augmentation de l'intensité en milieu non agité est multipliée par un facteur qui varie de 4 à 1,25 lorsque la teneur en aluminium croît.

Pour les échantillons polyphasés, la formation du complexe est difficile par suite de la présence de la deuxième phase riche en aluminium. Il n'y a donc pas accélération de la corrosion en milieu non agité comme dans le cas des alliages monophasés. Bien plus, l'intensité du courant de corrosion des alliages polyphasés en milieu non agité est plus petite qu'en milieu agité, comme dans tous les cas où une polarisation de concentration intervient.

Pour vérifier la participation des ions  $\text{Cl}^-$  à la formation du complexe, nous avons étudié le comportement d'un échantillon de cuivre dans une solution de sulfate de sodium ajustée à pH 1,  $\text{SO}_4^{--}$  et  $\text{Na}^+$  ne donnant pas de complexe avec le cuivre.

En solution agitée ou non, le potentiel de dissolution est le même, - 20 mV/E.C.S.. Si l'on ajoute alors une quantité suffisante d'ions  $\text{Cl}^-$  sous forme d' $\text{HCl}$ , ce qui ne modifie pas le pH, les mêmes écarts de potentiel que



ceux observés précédemment entre les solutions aqueuses de NaCl agitée et non agitée, se produisent à nouveau.

### COURBES DE POLARISATION ANODIQUE.

Ces courbes de polarisation anodique ont la même forme générale en milieu agité ou non (figures 16, 17). Elles présentent deux pics : en milieu agité, le premier pic se déplace de + 20 mV/E.C.S. ( pour les échantillons contenant moins de 3% d'aluminium) jusqu'à + 100 mV/E.C.S. ( de 3 à 11,8% Al), le potentiel du second pic étant toujours situé entre + 390 et 450 mV/E.C.S.. En milieu non agité, les deux pics apparaissent plus rapidement, respectivement à 0 et + 25 mV. Cela tient au fait que le film de complexe (  $\text{CuCl}$  ) existant à la surface de l'échantillon s'oxyde, alors qu'en milieu agité le film est détruit et c'est le cuivre qui s'oxyde. Pour une teneur en aluminium comprise entre 3 et 8,5%, des oscillations apparaissent à partir de + 300 mV/E.C.S.. Elles se réduisent à un palier pour une teneur comprise entre 10,4 et 11,8% d'Al.

Nous pensons que ces oscillations correspondent à la désaluminisation de l'alliage. En effet, chaque fois qu'elles se produisent, les échantillons présentent à leur surface un produit de corrosion blanc, pulvérulent, qui est de l'alumine. La quantité d'alumine formée dépend de la teneur de l'alliage en aluminium.

### c) DESALUMINISATION DES CUPRO-ALUMINIUMS.

La désaluminisation est, suivant la bibliographie, une forme de corrosion qui se traduit par une diminution de la teneur en aluminium de la zone attaquée. C'est un phénomène qui se manifeste plus à chaud qu'à froid dans les solutions agressives d'eau de mer. Une couche blanchâtre



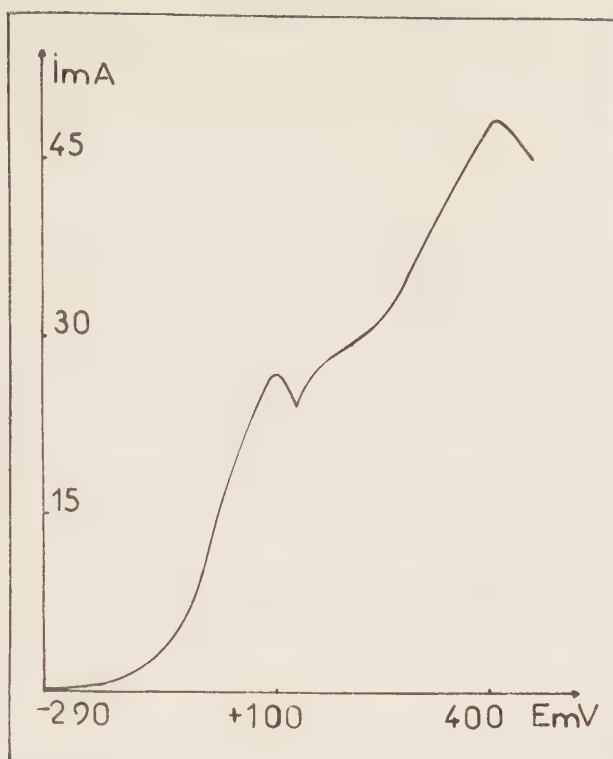


Figure 16 : Courbe de polarisation anodique d'un échantillon monophasé en milieu agité.

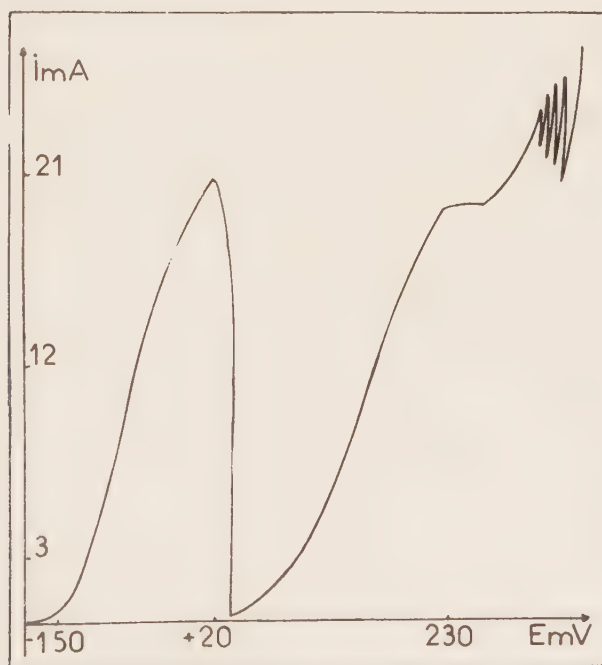


Figure 17 : Courbe de polarisation anodique d'un échantillon monophasé en milieu non agité.



apparaît à la surface de l'échantillon qui devient poreux. L'aspect du cupro-aluminium est alors comparable à celui du laiton dézincifié.

Cependant, si des études approfondies ont permis d'interpréter le phénomène de dézincification, aucune théorie sur la désaluminisation ne satisfait les auteurs qui se sont penchés sur le problème.

Il faut rappeler qu'un laiton porté à haute température laisse diffuser le zinc de l'intérieur vers l'extérieur par suite de son évaporation superficielle dont la cinétique est régie par une loi de la forme

$$M = k \sqrt{t}$$

où M est la masse de zinc diffusé,  
t le temps d'évaporation pour une température donnée.

A basse température, il y a, en plus, une diffusion intergranulaire qui se traduit par le fait que les échantillons à petits grains perdent leur zinc plus rapidement que les échantillons à gros grains.

La dézincification est donc une évaporation superficielle du zinc ; simultanément le zinc situé à l'intérieur de l'échantillon diffuse vers la surface par le canal des joints de grains pour compenser la dézincification superficielle (15).

Dans les cupro-aluminiums, la perte d'aluminium se fait aussi à la température ambiante. Toutes les théories s'accordent à dire qu'il s'agit d'un phénomène galvanique lorsque l'alliage est biphasé : la phase anodique qui contient le plus d'aluminium est détruite et du cuivre se dépose sur place.



Madame GAILLARD (16), accuse les phases métastables complexes d'être la cause de la désaluminisation alors que ROWLANDS et UPTON (17,18) incriminent la phase eutectoïde.

Il semblerait d'après ces auteurs que, pour ne pas avoir de désaluminisation, il suffise :

- d'utiliser des alliages monophasés (ils ne sont pas toujours d'un grand intérêt pratique car leurs propriétés mécaniques sont médiocres).
- de refroidir lentement les alliages afin d'atteindre la stabilité des phases.
- d'ajouter des éléments d'addition tels que l'écart des potentiels entre les différentes phases soit diminué.

La théorie de la désaluminisation ne s'applique donc qu'aux alliages biphasés. Cependant, nos expériences en polarisation anodique, à haut potentiel il est vrai, nous amènent à penser qu'une désaluminisation est possible dans les alliages monophasés.

En effet, afin d'interpréter l'existence des oscillations observées sur les courbes intensité potentiel tracées à partir des échantillons de teneur en aluminium comprise entre 3 et 8,5%, nous avons imposé pendant 30 minutes à ces échantillons un potentiel de + 350 mV/E.C.S. et noté l'intensité résultante. Les résultats obtenus en milieu agité et non agité sont consignés dans le tableau IV. L'intensité qui circule entre l'électrode de platine et l'échantillon est plus grande en milieu agité qu'en solution non agitée. Tous les échantillons biphasés examinés après le traitement anodique présentent le même aspect rouge-brun. Par contre, les alliages dont la teneur en Al est comprise entre 3 et 8,5% sont recouverts d'une couche blanchâtre non uniforme et pulvérulente. Son élimination provoque la formation de trous à la surface de l'alliage.



TABLEAU IV

| Echantillons | Solution agitée    |                     | Solution non agitée |                     |                    |                     |
|--------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
|              | E imposé = + 350mV |                     | E imposé = + 350mV  |                     | E imposé = + 450mV |                     |
|              | Ed mV/ECS          | ImA/cm <sup>2</sup> | Ed mV/ECS           | ImA/cm <sup>2</sup> | Ed mV/ECS          | ImA/cm <sup>2</sup> |
| Cu           | -290               | 53,4                | -175                | 15,9                | -175               | 18,6                |
| CuAl 1%      | -281               | 53,7                | -175                | 18,6                | -175               | 18,3                |
| 3%           | -290               | 47,1                | -175                | 12                  | -180               | 12                  |
| 5%           | -286               | 39                  | -193                | 12                  | -190               | 12,9                |
| 7%           | -240               | 42,9                | -167                | 12,3                | -185               | 13,5                |
| 8,5%         | -295               | 45                  | -195                | 9,5                 | -199               | 10,5                |
| 10,4%        | -310               | 46,2                | -308                | 8,4                 | -314               | 9                   |
| 10,9%        | -318               | 43,5                | -320                | 9,5                 | -320               | 8,7                 |
| 11,8%        | -320               | 58,5                | -320                | 10,3                | -322               | 8,1                 |

Solution à 3% NaCl, pH 1 ± 0,01, 25°C, saturée en O<sub>2</sub>

Polissage papier 600

Potentiel imposé anodique, durée 30 minutes.



De ces expériences, deux points importants sont à retenir :

- les alliages monophasés sont sujets, en milieu acide non agité, à une désaluminisation qui se traduit par l'apparition d'oscillations sur les courbes anodiques. Chaque oscillation correspond au départ de l'aluminium.

- tous les alliages au contact de la solution non agitée ont une intensité résultante quatre fois moins forte qu'en milieu agité. Cela signifie que le produit de corrosion formé à un potentiel anodique élevé est protecteur. On verra au paragraphe suivant que ce n'est pas le cas aux potentiels voisins du potentiel de dissolution.

#### d) COMPOTEMENT DES ECHANTILLONS A UN POTENTIEL IMPOSE, VOISIN DU POTENTIEL DE DISSOLUTION.

Les échantillons des différentes phases ont été portés à un potentiel supérieur de 50 mV au potentiel de dissolution. Le tableau V indique l'intensité du courant qui circule alors entre l'électrode et la contre-électrode. Dans le cas de la solution non agitée, cette intensité peut atteindre plus de  $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour la phase  $\alpha$  alors qu'elle n'excède pas  $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  dans la solution agitée. Pour les alliages biphasés, on observe une chute de l'intensité en milieu non agité et une élévation en milieu agité. Ces observations confirment les résultats que nous avons précédemment donnés.

On voit donc qu'une faible variation du potentiel de dissolution des alliages aura pour effet d'accroître considérablement la vitesse de corrosion créant un grand risque de désaluminisation.



TABLEAU IV

| Echantillons | Solution agitée |                 |                                   | Solution non agitée |                 |                                   |
|--------------|-----------------|-----------------|-----------------------------------|---------------------|-----------------|-----------------------------------|
|              | Ed mV/ECS       | E imposé mV/ECS | I (30') $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ | Ed mV/ECS           | E imposé mV/ECS | I (30') $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ |
| Cu           | -285            | -235            | 86                                | -175                | -125            | 498                               |
| CuAl 1%      | -280            | -230            | 141                               | -175                | -125            | 549                               |
| 3%           | -287            | -237            | 105                               | -180                | -130            | 552                               |
| 5%           | -285            | -235            | 162                               | -195                | -145            | 402                               |
| 7%           | -280            | -230            | 190                               | -190                | -140            | 510                               |
| 8,5%         | -295            | -245            | 159                               | -195                | -145            | 420                               |
| 10,4%        | -310            | -260            | 285                               | -308                | -258            | 198                               |
| 10,9%        | -320            | -270            | 321                               | -320                | -270            | 260                               |
| 11,8%        | -325            | -275            | 390                               | -325                | -275            | 355                               |

Solution à 3% NaCl pH = 1  $\pm$  0,01, 25°C, saturée en O<sub>2</sub>  
 Polissage papier 600  
 Potentiel imposé anodique durée 30minutes.



e) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION  
EN IONS CHLORE.

Etant donné que le complexe superficiel est du type ( CuCl ), il nous a paru logique de conduire cette étude avec des échantillons de cuivre. Les courbes ont été tracées dans des solutions aqueuses contenant 0, 3, 30 et 300g/l de NaCl, saturées en oxygène et agitées. Les potentiels de dissolution sont respectivement - 25, -190, -240 et -300mV/E.C.S.

La figure 18 indique la forme des courbes intensité-potentiel. La première correspond à la réaction globale  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$ , et les deux courbes suivantes à la formation de complexes (CuCl) insolubles qui se fixent à la surface du cuivre, créant ainsi une résistance au passage du courant, insuffisante toutefois pour passiver l'échantillon et la quatrième courbe correspond à la réaction globale



complexe soluble donc n'entraînant pas la formation de pic ou de palier.

Lorsque la concentration en ions  $\text{Cl}^-$  diminue, le complexe (CuCl) se forme de plus en plus difficilement et il est raisonnable de penser que, pour un même échantillon, les écarts de potentiel  $\Delta E$  existant entre milieu agité et non agité vont diminuer. C'est ce que l'on observe en effet : pour un alliage monophasé à 8,5% Al, les potentiels de dissolution mesurés dans les solutions aqueuses à 3% de chlorure de sodium à pH variable sont indiqués dans le tableau VI.



|        | solution<br>agitée | Solution<br>non agitée | $\Delta E$ |
|--------|--------------------|------------------------|------------|
| pH = 1 | - 295mV/E.C.S.     | - 195mV/E.C.S.         | 100        |
| = 5,6  | - 248mV/E.C.S.     | - 200mV/E.C.S.         | 48         |
| - 7    | - 240mV/E.C.S.     | - 225mV/E.C.S.         | 14         |

Tableau VI

De plus, à partir de pH = 5,6, le film formé à la surface de l'échantillon en milieu non agité est suffisamment adhérent pour que, l'agitation étant remise, le potentiel ne varie plus. Ce film, s'il est encore à base de (CuCl), est surtout formé de  $Cu_2O$  (6).

f) CORROSION PAR DIFFERENCE DE CONCENTRATION EN OXYGENE OU DIFFERENCE D'AGITATION.

Nous avons vu que la teneur en oxygène et l'agitation de la solution avaient une influence importante sur le comportement des différentes phases. Il nous a semblé utile d'étudier le fonctionnement de piles constituées par des échantillons d'un même alliage plongeant dans des solutions oxygénées ou agitées différemment : solutions saturées en oxygène, agitées ou non, solutions désaérées, agitées ou non.

Les 2 échantillons sont plongés dans les solutions pendant une heure sans contact électrique entre eux. Leurs potentiels sont alors mesurés puis les échantillons reliés entre eux par un milliampèremètre. La valeur de l'intensité donnée dans les tableaux VII et VIII correspond au courant qui passe entre les 2 échantillons au bout d'une demi-heure.



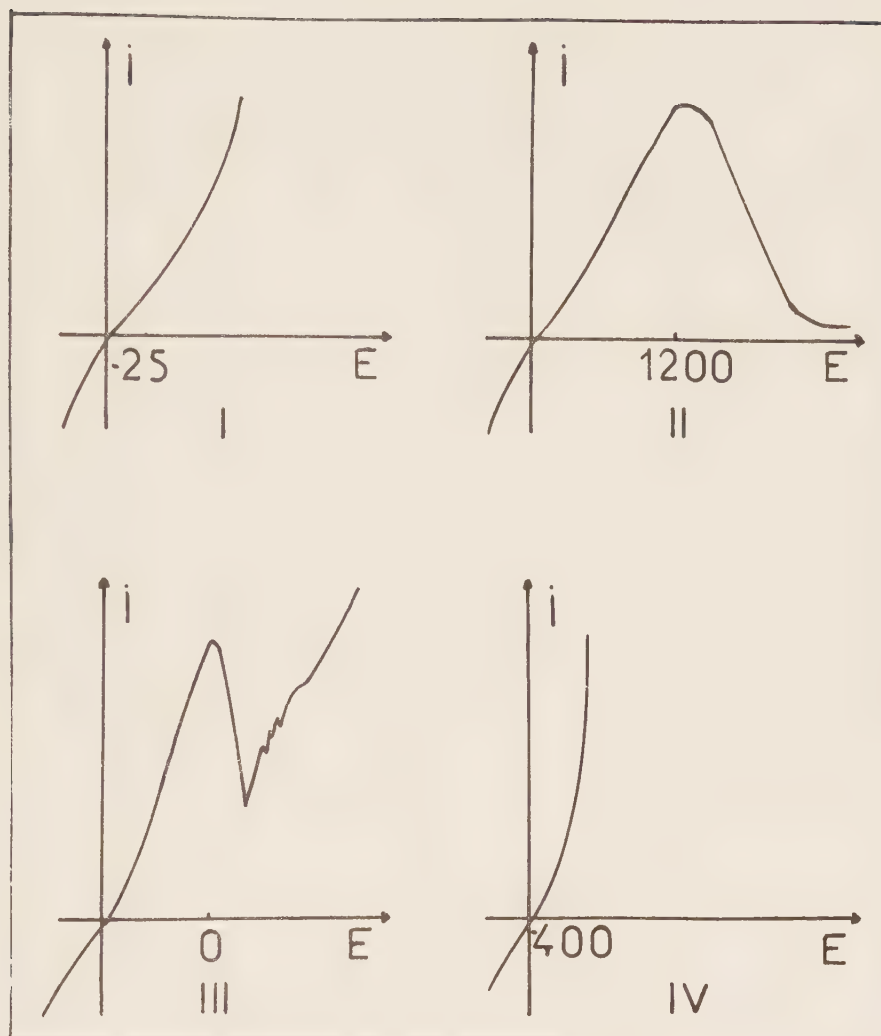


Figure 18

Courbes  $I = f(E)$  pour des échantillons de cuivre.

I . plongeant dans l'eau pure

II . dans une solution aqueuse à 3g/l NaCl.

III. à 30g/l NaCl.

IV. à 300g/l NaCl.



TABLEAU VII

| Echantillons | aéré agité | aéré non agité | $I_{\mu A/cm^2}$ |
|--------------|------------|----------------|------------------|
|              | Ed mV/ECS  | Ed mV/ECS      |                  |
| Cu           | -295       | -166           | 35,1             |
| CuAl 3%      | -290       | -177           | 28,5             |
| CuAl 7%      | -275       | -183           | 24,5             |
| CuAl 8,5%    | -292       | -195           | 13,5             |
| CuAl 10,9%   | -314       | -318           | 18,7             |
| CuAl 11,8%   | -314       | -315           | 11,4             |

Solution NaCl 3%, pH =  $1 \pm 0,01$  à 25°C.

A partir de 10,9% Al, le sens du courant change.



TABLEAU VIII

| Echantillons | Désaéré<br>Agité<br>Ed mV/ECS | Aéré<br>Agité<br>Ed mV/ECS | $I_{\mu A/cm^2}$ | Désaéré<br>non agité<br>Ed mV/ECS | Aéré<br>Agité<br>Ed mV/ECS | $I_{\mu A/cm^2}$ | Désaéré<br>non agité<br>Ed mV/ECS | Aéré<br>non agité<br>Ed mV/ECS | $I_{\mu A/cm^2}$ |
|--------------|-------------------------------|----------------------------|------------------|-----------------------------------|----------------------------|------------------|-----------------------------------|--------------------------------|------------------|
| Cu           | -315                          | -280                       | 8,7              | -286                              | -275                       | 0,6              | -287                              | -172                           | 10,5             |
| CuAl 3%      | -310                          | -275                       | 5,4              | -300                              | -278                       | 0,9              | -295                              | -175                           | 11,5             |
| CuAl 7%      | -360                          | -280                       | 6,5              | -310                              | -278                       | 1                | -320                              | -190                           | 7,5              |
| CuAl 8,5%    | -318                          | -285                       | 7,2              | -297                              | -285                       | 2,8              | -290                              | -195                           | 7,5              |
| CuAl 10,9%   | -390                          | -317                       | 13,6             | -420                              | -310                       | 11,3             | -440                              | -311                           | 5,3              |
| CuAl 11,8%   | -395                          | -315                       | 26,4             | -472                              | -315                       | 16,8             | -445                              | -306                           | 3,3              |

PILES EVANS



L'examen de ces tableaux appelle un certain nombre de remarques.

- Les potentiels des échantillons plongeant dans les solutions désaérées ne sont pas reproductibles, que le milieu soit agité ou non.

- Lorsque la pile comporte un compartiment contenant une solution désaérée, agitée ou non, son débit est faible quelle que soit la nature de la solution au contact de laquelle se trouve l'autre électrode.

- Pour un même alliage, l'intensité galvanique la plus élevée est obtenue lorsque les solutions sont toutes deux aérées, l'une étant agitée et l'autre non agitée. En accord avec ce qui a été dit précédemment pour les alliages monophasés, c'est l'échantillon plongé dans la solution agitée qui constitue l'anode, pour les alliages biphasés c'est l'inverse. L'interprétation précédemment donnée permet de comprendre ce comportement.

- Les échantillons plongés dans les solutions désaérées constituent toujours les anodes des piles dans lesquelles ils interviennent (tableau VIII).

## II . ETUDE DE LA CORROSION DES CUPRO-ALUMINIUMS DANS LES SOLUTIONS EN MOUVEMENT.

Nous avons vu que le potentiel et la vitesse de corrosion d'un cupro-aluminium monophasé dépendaient de la concentration en oxygène et de l'agitation des solutions dans lesquelles il plongeait. Ces expériences étant menées en cellule de laboratoire à l'aide d'un agitateur magnétique et d'un barreau aimanté dont la vitesse de rotation est difficile à évaluer, nous avons voulu reproduire le phénomène dans un dispositif basé sur la circulation du fluide et non plus sur son agitation. La solution est alors dite "en mouvement".



Il a fallu pour cela réaliser un appareil permettant à la fois de mesurer le potentiel des échantillons et de connaître la vitesse d'écoulement du fluide au voisinage du métal.

Cet appareil (figure 19) est composé à la partie supérieure (A) d'un réservoir de 25 litres pourvu d'un dispositif de chauffage et d'un système de régulation de la température. Une agitation mécanique assure l'homogénéité de la solution.

Le liquide, à la sortie du ballon, pénètre dans le circuit (B) distribuant le fluide dans les cellules de mesure. Ces cellules sont constituées d'un tube de verre de 20mm de diamètre et de l'échantillon cylindrique de même diamètre que le verre.

L'électrode de référence est fixée dans un tube parallèle à la cellule et communique avec elle par un bouchon en verre fritté.

A la suite de la cellule, un rotamètre et un robinet servent à mesurer et à régler le débit du fluide. Le liquide est alors récupéré dans un ballon de garde de 8 litres. Une pompe le renvoie dans le circuit (C).

Les caractéristiques hydrodynamiques d'un fluide sont : sa viscosité  $\mu$ , sa masse volumique  $\rho$ , sa vitesse ou son régime d'écoulement; Ces deux dernières valeurs dépendent du débit du liquide et de la section des canalisations dans lesquelles il s'écoule.

Un régime d'écoulement peut être défini par un nombre sans dimension appelé nombre de Reynolds,

$$Re = \frac{V \cdot D \cdot \rho}{\mu}$$



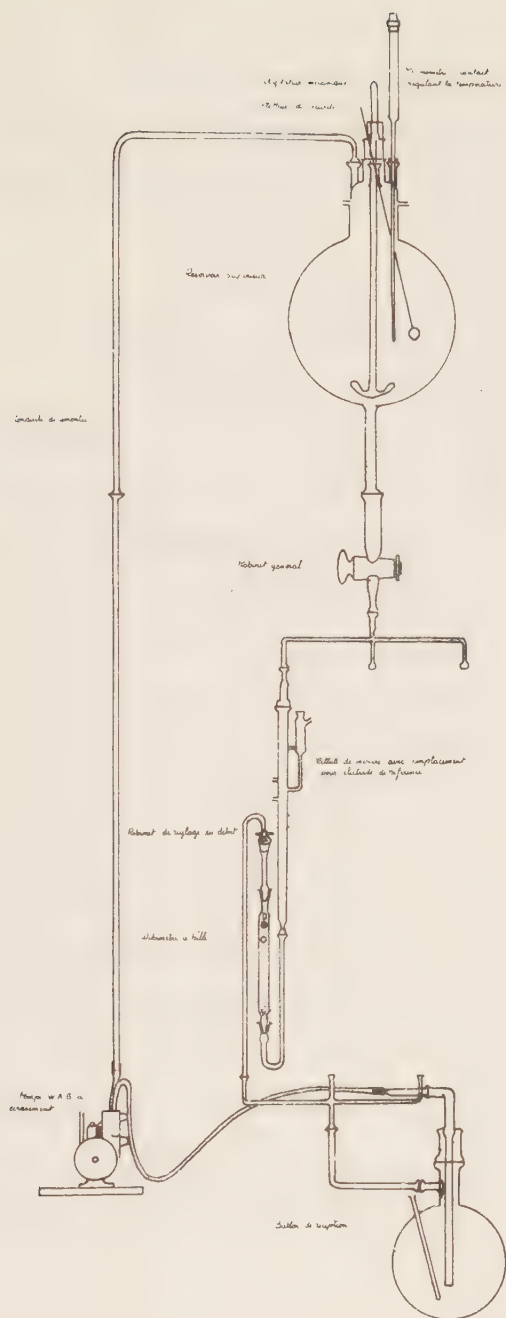


Figure 19

Appareil permettant la mise en circulation  
du fluide corrosif.



où  $V$  est la vitesse d'écoulement, et  $D$  le diamètre de la canalisation.

Si la valeur est inférieure à 2000, on dit que le régime est laminaire ; la vitesse maximale du fluide est alors située dans l'axe de la canalisation, la vitesse minimale sur les parois.

Si la valeur est supérieure à 3000, le régime est dit turbulent ; la répartition des lignes de vitesse en fonction de la distance au centre est indiquée sur la figure 20. En abscisses sont portées les distances au centre, en ordonnées les rapports Vitesse au point x

Vitesse maximale

Une première série d'essais a consisté à faire circuler le liquide (solution aqueuse à 3% de chlorure de sodium aérée, pH 1) à travers une canalisation verre-cupro-aluminium-verre en réglant l'écoulement de façon à ce que les régimes laminaire et turbulent soient atteints. Les échantillons sont des tubes de 20mm de diamètre intérieur et 25mm de hauteur. Ils ont été recuits et refroidis dans les mêmes conditions que les échantillons précédemment étudiés. Le polissage est fait au papier 600. Le raccordement verre-cupro-aluminium est assuré par un tube en caoutchouc qui permet, en outre, d'établir un bon contact électrique entre l'échantillon et une plaquette de cuivre reliée au dispositif de mesure.

Les alliages contiennent respectivement 8,5 - 10,5 et 11,8% d'aluminium.

La mesure du potentiel est effectuée après un quart d'heure d'écoulement à la vitesse désirée.

Le tableau IX et la figure 21 (potentiel =  $f$  (vitesse d'écoulement)) indiquent les résultats de nos essais.



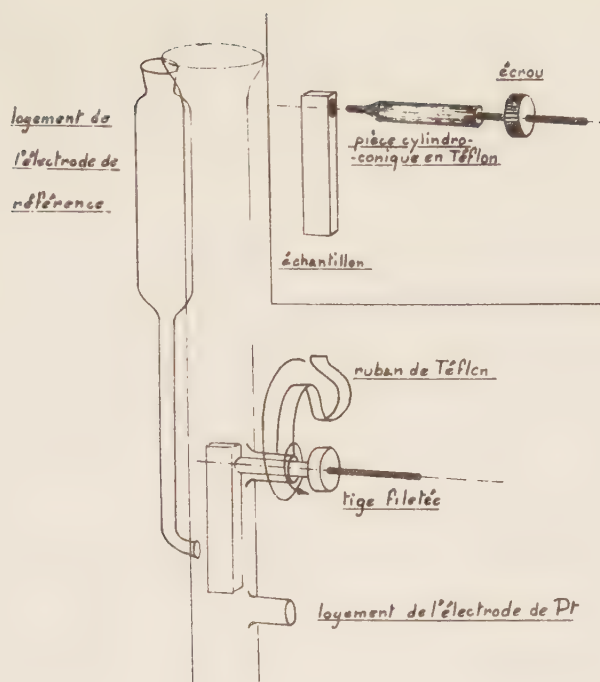


Figure 19bis : Dispositif de fixation des échantillons.

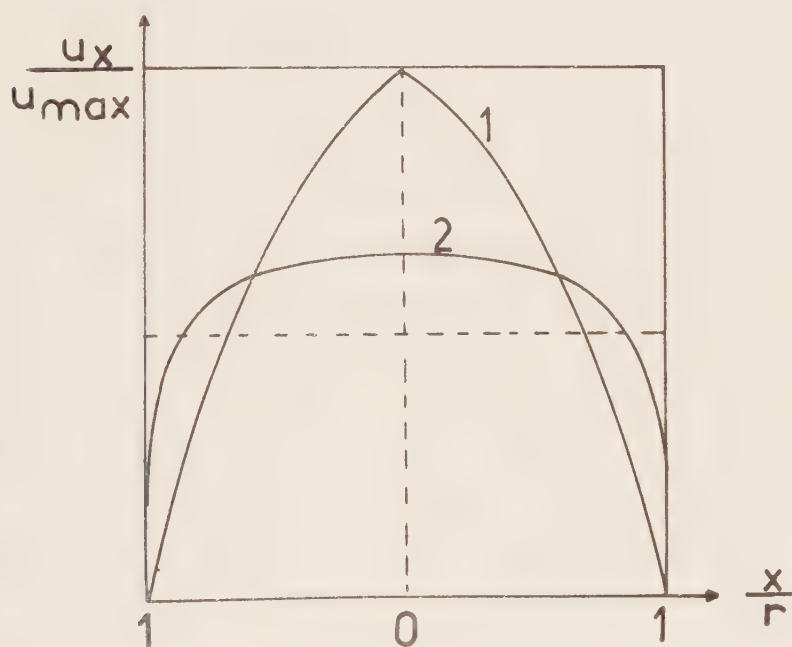


Figure 20 : Lignes de vitesse dans les différents régimes d'écoulement.  
1. laminaire - 2. turbulent.



Le potentiel de dissolution d'un échantillon monophasé ou non varie avec la vitesse d'écoulement du liquide considéré. La variation est plus importante sur l'échantillon monophasé.

Contrairement au cas de la cellule précédemment utilisée, la vitesse d'écoulement peut être, ici, facilement évaluée puisqu'il s'agit simplement de connaître le débit du fluide et le diamètre de la canalisation.

Le polissage étant effectué à l'aide de papier 600, on négligera le coefficient de rugosité du métal et on considèrera la canalisation comme étant un tube lisse.

Le débit du liquide est :

$$Q = V \times S$$

où  $Q$  = Débit en litres par seconde.

$V$  = Vitesse en mètre par seconde.

$S$  = Section du tube en  $m^2$ .

Les cupro-aluminiums, s'ils sont utilisés sous forme de tubes bien souvent, jouent aussi dans de nombreuses installations le rôle d'obstacle empêchant la circulation du fluide. Nous avons étudié, dans une deuxième série d'essais, le comportement de cupro-aluminiums utilisés comme obstacles à l'intérieur d'une canalisation en verre. Il ne s'agit plus, ici, de mesurer et d'évaluer le nombre de Reynolds mais de calculer la vitesse du fluide le long des parois, cette vitesse sera influencée évidemment par l'obstacle créé par l'échantillon, elle n'aura donc qu'une valeur approchée, mais les résultats obtenus donneront une idée du comportement des cupro-aluminiums dans un milieu où la vitesse n'est pas homogène.

Il a fallu pour cela modifier les cellules de mesure de façon à introduire l'échantillon au centre de la canalisation (figure 19 bis). L'échantillon est un parallélépipède rectangle de dimensions : 0,5cm d'épaisseur, 1cm de largeur et



5 cm de longueur. Sa surface totale est sensiblement la même que celle de la canalisation correspondante en cupro-aluminium.

Pour que la fixation de l'échantillon crée le moins possible de zones d'aération différentielle, tout en assurant le contact électrique, nous avons adopté la solution suivante :

Un évidement cônique creusé dans l'échantillon débouche dans un trou taraudé. La tige filetée en cuivre sur laquelle coulisser une pièce cylindro-cônique de téflon, vient se visser en cet endroit. Le cône de téflon s'engage alors dans son logement, la pression étant assurée par un écrou en matière plastique. Un ruban de téflon sert à assurer l'étanchéité entre la partie cylindrique de la pièce et le conduit de verre aménagé sur la cellule de mesure. La tige de cuivre n'est jamais en contact avec la solution (figure 19 bis).

#### INTERPRETATION DES RESULTATS.

Les résultats obtenus par les deux méthodes sur les divers cupro-aluminiums sont consignés dans les tableaux IX et IX bis. La figure 21 représente les courbes potentiel = f (vitesse d'écoulement) tracées à partir de ces résultats. Les potentiels ont été mesurés après un quart d'heure d'immersion des échantillons. (1, 2, 3 canalisations 1' 2' 3' obstacles).

Ces courbes montrent la très grande influence de la vitesse du fluide sur le potentiel des échantillons monophasés et biphasés.

Dans le cas des monophasés, le potentiel évolue dans le même sens, que l'échantillon soit obstacle ou canalisation. Pour l'échantillon obstacle, on enregistre un brusque écart de potentiel quand la vitesse du liquide passe de 0 à 0,2m/s (de -230 à -298mV). La courbe potentiel = f (vitesse d'écoulement)



5 cm de longueur. Sa surface totale est sensiblement la même que celle de la canalisation correspondante en cupro-aluminium.

Pour que la fixation de l'échantillon crée le moins possible de zones d'aération différentielle, tout en assurant le contact électrique, nous avons adopté la solution suivante :

Un évidement cône creusé dans l'échantillon débouche dans un trou taraudé. La tige filetée en cuivre sur laquelle coulisser une pièce cylindro-cônique de téflon, vient se visser en cet endroit. Le cône de téflon s'engage alors dans son logement, la pression étant assurée par un écrou en matière plastique. Un ruban de téflon sert à assurer l'étanchéité entre la partie cylindrique de la pièce et le conduit de verre aménagé sur la cellule de mesure. La tige de cuivre n'est jamais en contact avec la solution (figure 19 bis).

#### INTERPRETATION DES RESULTATS.

Les résultats obtenus par les deux méthodes sur les divers cupro-aluminiums sont consignés dans les tableaux IX et IX bis. La figure 21 représente les courbes potentiel =  $f$  (vitesse d'écoulement) tracées à partir de ces résultats. Les potentiels ont été mesurés après un quart d'heure d'immersion des échantillons. (1, 2, 3 canalisations 1' 2' 3' obstacles).

Ces courbes montrent la très grande influence de la vitesse du fluide sur le potentiel des échantillons monophasés et biphasés.

Dans le cas des monophasés, le potentiel évolue dans le même sens, que l'échantillon soit obstacle ou canalisation. Pour l'échantillon obstacle, on enregistre un brusque écart de potentiel quand la vitesse du liquide passe de 0 à 0,2m/s (de -230 à -298mV). La courbe potentiel =  $f$  (vitesse d'écoulement)



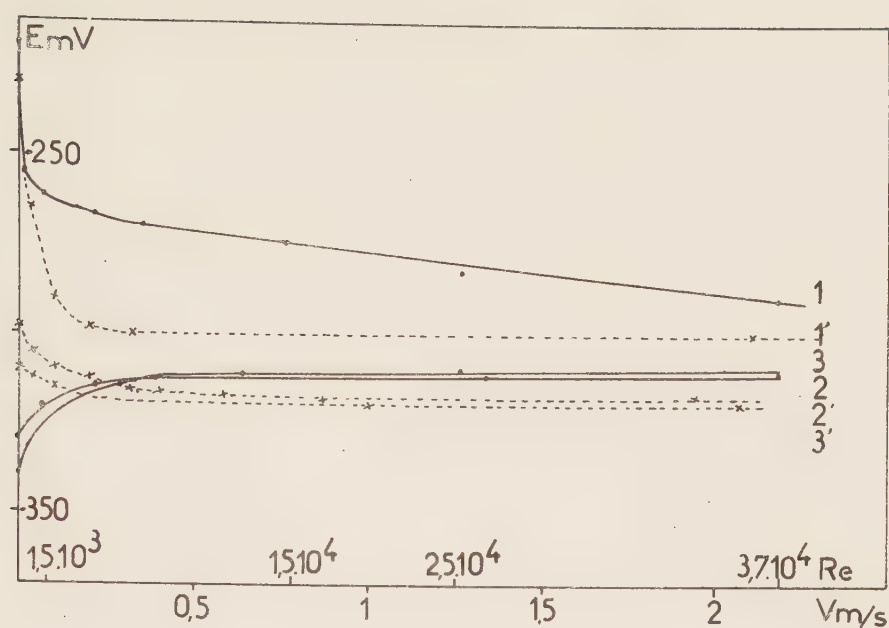


Figure 21 : Courbes potentiel = f (vitesse d'écoulement).

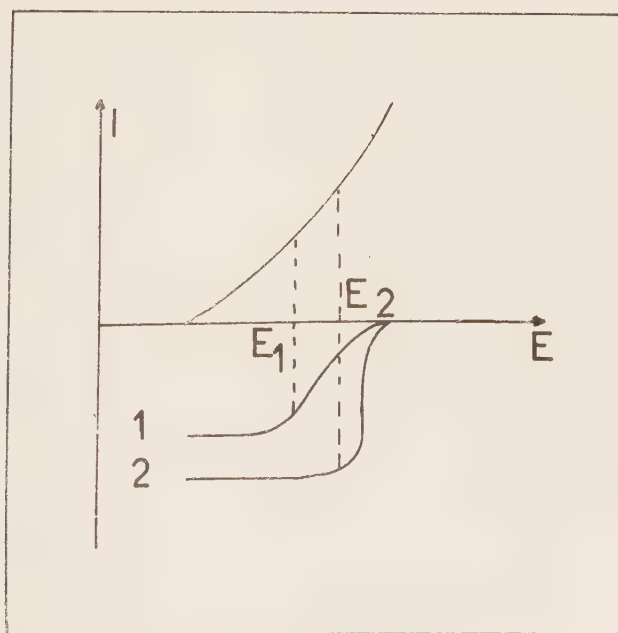


Figure 21bis: Courbes élémentaires d'un système saturé en oxygène.  
1.milieu non agité - 2.milieu agité.



TABLEAU IX

|         |      |       |       |       |       |       |      |      |
|---------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| Vm/S    | 0    | 0,016 | 0,075 | 0,217 | 0,353 | 0,764 | 1,27 | 2,19 |
| EmV/ECS | -220 | -255  | -262  | -267  | -270  | -275  | -283 | -290 |

CuAl 8,5%

|         |      |       |      |       |      |      |
|---------|------|-------|------|-------|------|------|
| Vm/S    | 0    | 0,078 | 0,22 | 0,398 | 1,36 | 2,19 |
| EmV/ECS | -330 | -320  | -315 | -313  | -312 | -311 |
| Vm/S    | 0    | 0,066 | 0,29 | 0,643 | 1,27 | 2,19 |
| EmV/ECS | -340 | -321  | -315 | -311  | -310 | -311 |

CuAl 10,5%

CuAl 11,8%

Potentiel de dissolution des échantillons canalisation en fonction  
de la vitesse du fluide.



TABLEAU IX BIS

| $\frac{V_m}{VCS}$ | $V_m/S$ | 0    | 0,037 | 0,1  | 0,2  | 0,32 | 0,4  | 0,58 | 0,87 | 0,91 | 1    | 1,67 | 1,82 |
|-------------------|---------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| CuAl 8,5%         |         | -230 | -265  | -290 | -298 | -300 | -300 | -300 | -300 | -300 | -300 | -300 | -300 |
| CuAl 10,5%        |         | -298 | -305  | -310 | -312 | -315 | -316 | -317 | -318 | -319 | -320 | -320 | -320 |
| CuAl 11,8%        |         | -310 | -312  | -315 | -317 | -317 | -317 | -317 | -318 | -318 | -318 | -318 | -318 |

ECHANTILLON OBSTACLE



évolue de façon lente et continue pour l'échantillon canalisation (-230mV vitesse nulle et -267mV pour 8,2m/s).

Signalons que le nombre de Reynolds correspondant à cette vitesse est  $4,3 \cdot 10^3$ .

Ce phénomène s'explique par le fait que les lignes de fluide en certains points de l'échantillon obstacle sont déjà tourbillonnaires pour cette vitesse d'écoulement. Le potentiel de l'alliage monophasé est alors voisin de celui que prend l'échantillon canalisation pour une vitesse globale très grande. En effet, le complexe (CuCl) insoluble adhère à la surface de l'échantillon canalisation alors que le tourbillon créé par l'obstacle gêne la formation de (CuCl) à sa surface. Etant donné la quantité d'ions  $\text{Cl}^-$  présents en solution, ceux-ci empêchent  $\text{Cu}_2\text{O}$  de se former.

Dans le cas des échantillons biphasés, l'allure des courbes potentiel = f(vitesse d'écoulement) n'est pas la même suivant qu'il s'agit d'un échantillon canalisation ou obstacle. Pour celui-ci on retrouve la même évolution que dans le cas des alliages monophasés mais avec une amplitude beaucoup plus petite, 20mV pour CuAl 10,5% et 10mV pour CuAl 11,8%, alors qu'elle est de 80mV dans le cas de CuAl 8,5%. Par contre, la courbe relative aux échantillons canalisation évolue dans le sens inverse, les valeurs extrêmes des potentiels présentant là encore une faible différence. Il faut ajouter que cette évolution du potentiel est la même que celle observée dans le cas des expériences faites en cellule de laboratoire.

Nous pensons que les résultats de ces expériences confirment ceux obtenus précédemment.

Quel que soit le régime d'écoulement, le complexe (CuCl) constitue le produit de corrosion des alliages monophasés. Son adhérence, qui conditionne la valeur du



potentiel, dépend du régime d'écoulement du fluide à la surface des échantillons. Pour les échantillons biphasés, s'ils sont obstacles, la vitesse d'écoulement n'est pas homogène et permet sur les îlots de phase le dépôt de  $(\text{CuCl})$ . Lorsque les échantillons sont canalisations, la vitesse d'écoulement du fluide est la même en tout point de la surface et l'écart des potentiels observé dans le sens inverse du cas précédent est dû simplement à la différence de concentration en oxygène au voisinage de l'échantillon. Les courbes élémentaires cathodiques ont la forme indiquée par la figure 21 bis. On observe en effet que, le potentiel d'un métal plongé dans une solution contenant de l'oxygène est plus noble lorsque le milieu est agité que lorsqu'il ne l'est pas.  $E_2 > E_1$ .

Ce phénomène ne se produit pas avec les échantillons monophasés qui sont entièrement recouverts de  $(\text{CuCl})$  dont la présence masque l'effet de l'oxygène et l'on retrouve le cas étudié des échantillons en cellule. Ces expériences montrent bien l'importance de la vitesse d'écoulement et de la forme de l'échantillon. L'allure de ces courbes permet de comprendre pourquoi bien des mesures électrochimiques ne sont pas reproductibles. Cela tient au mode d'agitation généralement utilisé dans de tels montages expérimentaux. Si celui-ci n'est pas assez efficace, le système métal-solution peut se situer dans un domaine où la courbe potentiel-vitesse enregistre des variations brutales. Dans ce cas, il suffit d'une faible modification de l'agitation pour changer les conditions expérimentales. Nos expériences montrent également que la forme des échantillons a une influence très nette sur la valeur du potentiel qu'ils prennent dans la solution.



## CONCLUSION

Ces expériences prouvent que, contrairement aux autres métaux et alliages, le cuivre et les cupro-aluminiums monophasés se corrodent plus en milieu non agité qu'en milieu agité.

En effet, bien qu'il ralentisse la diffusion de l'oxygène car il adhère fortement au métal, le produit de corrosion accélère l'attaque en formant avec lui une pile galvanique.



### CHAPITRE III

---

#### DETERMINATION ELECTROCHIMIQUE DE LA SOLUBILITE DU FER ET DU NICKEL DANS LES CUPRO ALUMINIUMS.

#### INFLUENCE DE CES DEUX ELEMENTS SUR LA TENUE A LA CORROSION DES CUPRO ALUMINIUMS.

---

Les cupro aluminiums contiennent toujours des additions de fer et de nickel dont le rôle est d'améliorer les caractéristiques mécaniques et la résistance à la corrosion des alliages.

Si la solubilité du fer dans le cuivre a été déterminée par rayons X <sup>(19, 20)</sup> et par mesure de la conductibilité électrique <sup>(21)</sup>, par contre on possède peu de renseignements sur la solubilité du fer et du nickel dans les cupro-aluminiums. Nous avons cherché à la déterminer par des méthodes électrochimiques, puis nous nous sommes proposée d'étudier le rôle particulier du fer et du nickel sur les propriétés électrochimiques des alliages, lorsque ces éléments sont en solution solide et aussi lorsque leur teneur est supérieure à leur limite de solubilité.

#### I . DETERMINATION DE LA SOLUBILITE DU FER DANS LES CUPRO- ALUMINIUMS.

Trois séries d'échantillons ont été élaborées, contenant 3 - 8,5 et 11,8% d'aluminium en poids et dont la teneur en



fer varie de 0 à 5%.

L'analyse de ces échantillons est indiquée dans les tableaux X, XI et XII.

L'évolution du potentiel au cours du temps, la micrographie et l'analyse des échantillons par spectrophotométrie d'absorption atomique, nous ont permis de déterminer la solubilité du fer dans les différents alliages étudiés.

a) VARIATION DU POTENTIEL AU COURS DU TEMPS.

Lorsqu'on plonge un échantillon de fer OH, recuit dans les mêmes conditions que les cupro-aluminiums, dans une solution aqueuse à 3% de chlorure de sodium ( $\text{pH} = 1$ ) agitée et saturée en oxygène, le potentiel qu'il prend après un quart d'heure d'immersion est de  $-465\text{mV}$  par rapport à l'électrode au calomel saturé. Le potentiel d'un cupro-aluminium à 3 ou 8,5% d'aluminium est, dans les mêmes conditions, de  $-290\text{mV}$  environ et de  $-315\text{mV}$  s'il s'agit d'un 11,8% d'aluminium.

On peut donc penser en constatant cette différence entre le potentiel du fer et celui des cupro-aluminiums, qu'un précipité à base de fer formé dans un cupro-aluminium amènera une perturbation dans l'évolution du potentiel de l'alliage.

Nous avons donc suivi systématiquement l'évolution du potentiel pris par les différents cupro-aluminiums contenant du fer dont la teneur varie de 0 à 1%.

Considérons tout d'abord les alliages à 3 et 8,5% d'aluminium (figures 22, courbes 1 et 2). Lorsqu'il sont exempts de fer, leur potentiel se stabilise après quelques minutes d'immersion à  $-285\text{mV}$  environ pour le 3% et  $-295\text{mV}$  pour le 8,5% Al (courbes 1a et 2a).



TABLEAU X

| Echantillons | Al % | Fe % | Cu %  |
|--------------|------|------|-------|
| A            | 2,8  | 0    | reste |
| B            | 3    | 0,15 | "     |
| C            | 3,25 | 0,26 | "     |
| D            | 3,2  | 0,45 | "     |
| E            | 2,9  | 0,52 | "     |
| F            | 2,5  | 0,64 | "     |
| G            | 3,05 | 0,9  | "     |
| H            | 2,5  | 2,04 | "     |
| I            | 2,5  | 4,68 | "     |

TABLEAU XI

| Echantillons | Al % | Fe % | Cu %  |
|--------------|------|------|-------|
| J            | 8,2  | 0    | reste |
| K            | 8,1  | 0,22 | "     |
| L            | 8,1  | 0,43 | "     |
| M            | 8,2  | 0,5  | "     |
| N            | 8,1  | 0,68 | "     |
| O            | 8,3  | 1,14 | "     |
| P            | 8,2  | 2,02 | "     |
| Q            | 8,2  | 4,2  | "     |



TABLEAU XII

| Echantillons | Al % | Fe %  | Cu %  |
|--------------|------|-------|-------|
| R            | 11,6 | 0     | reste |
| S            | 11,4 | 0,098 | "     |
| T            | 11,6 | 0,29  | "     |
| U            | 10,8 | 0,76  | "     |
| V            | 11,2 | 1,24  | "     |
| X            | 11,3 | 1,98  | "     |
| Y            | 11,4 | 5     | "     |



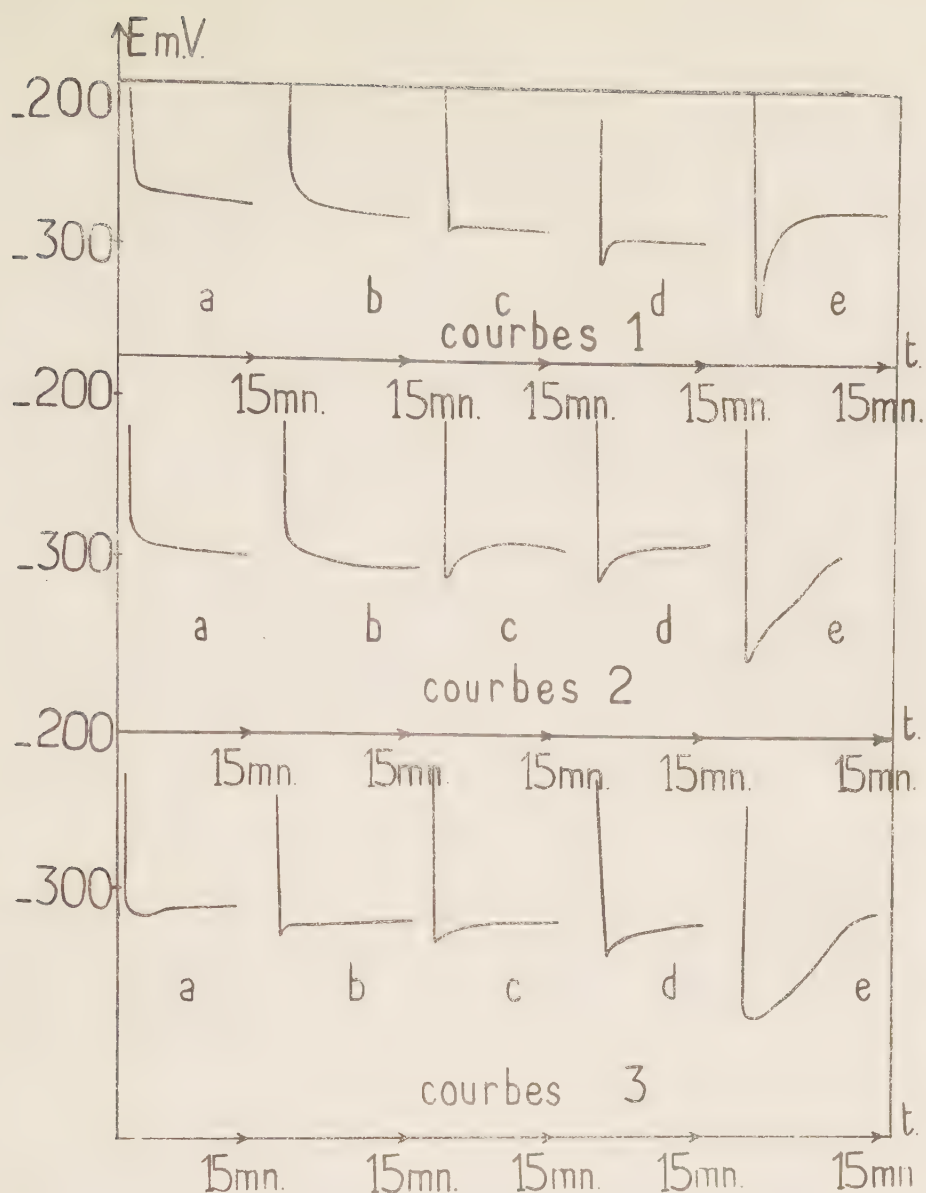


Figure 22 : Courbes potentiel-temps

Courbes (1)

|    |             |            |
|----|-------------|------------|
| a) | Al = 2,8 %  |            |
| b) | Al = 3,25 % | Fe = 0,26% |
| c) | Al = 3,2 %  | Fe = 0,45% |
| d) | Al = 2,9 %  | Fe = 0,52% |
| e) | Al = 3,05 % | Fe = 0,9 % |

Courbes (2)

|    |            |            |
|----|------------|------------|
| a) | Al = 8,2 % |            |
| b) | Al = 8,1 % | Fe = 0,22% |
| c) | Al = 8,2 % | Fe = 0,43% |
| d) | Al = 8,2 % | Fe = 0,5 % |
| e) | Al = 8,3 % | Fe = 1,14% |

Courbes (3)

|    |            |             |
|----|------------|-------------|
| a) | Al = 11,6% |             |
| b) | Al = 11,4% | Fe = 0,098% |
| c) | Al = 11,6% | Fe = 0,29 % |
| d) | Al = 11,2% | Fe = 0,42 % |
| e) | Al = 11,2% | Fe = 1,24 % |



L'addition d'une quantité de fer inférieure à 0,3% ne modifie pas l'évolution du potentiel en fonction du temps (courbes 1b et 2b).

Par contre, à partir d'une teneur de 0,4% en fer, la courbe potentiel-temps des mêmes alliages présente un minimum dont la valeur et l'aire du pic qui lui correspond croissent avec la teneur en fer de l'alliage (courbes c, d, e, 1 et 2).

Dans le cas de l'alliage biphasé à 11,8% d'Al (courbes 3), la courbe potentiel-temps présente un minimum arrondi, puis tend vers -315mV. Ce minimum est d'autant plus arrondi que la phase  $\gamma_2$  est en quantité plus importante dans l'alliage.

Si l'alliage contient moins de 0,1% de fer (courbe 3b et suivantes), un pic semblable à celui observé avec les autres alliages apparaît. Nous pensons que la présence de ce pic correspond à l'apparition d'un précipité riche en fer.

La méthode que nous avons utilisée ne permet pas de connaître le potentiel à l'immersion, son évolution étant trop rapide et l'inertie de l'appareil enregistreur trop importante. Nous avons donc enregistré les mêmes courbes avec un oscilloscope cathodique dont le temps de réponse permet de suivre le comportement de l'alliage dès les tous premiers instants de l'immersion.

L'oscilloscope est associé à un générateur de courant continu qui délivre une tension de signe opposé à celui du potentiel de l'échantillon et décale donc le zéro de l'appareil, ce qui permet de travailler avec une plus grande sensibilité. Le cadran de l'oscilloscope est quadrillé. L'abscisse représente le temps de parcours du spot lumineux et l'ordonnée une différence de potentiel déterminée, ici un carreau horizontal = 0,6 seconde et un carreau vertical = 50mV. Un appareil photographique Polaroid est fixé sur le cadran de l'oscilloscope. La durée de la mesure est de 12 secondes.



Les figures 23, 24, 25 et 26 représentent l'évolution du potentiel dans les toutes premières secondes d'immersion des échantillons à 3 et 8,5% d'aluminium. Jusqu'à une teneur de 0,3% en fer, le potentiel stable est atteint après 2 secondes environ. A partir d'une teneur en fer de 0,4%, le potentiel des échantillons passe tout d'abord par la valeur -295mV avant de reprendre sa valeur d'équilibre -285mV (figures 24 et 26).

Pour les échantillons à 11,8% Al (figures 27 et 28), le potentiel est de -205mV après 5 secondes d'immersion pour l'alliage ne contenant pas de fer. Lorsque la teneur en fer de l'alliage est de 0,1% environ, le potentiel passe par un maximum de -320mV avant de reprendre sa valeur stable.

Quand on ajoute 1,24% de fer (figure 29), le potentiel atteint -390mV après 10 secondes d'immersion. La valeur maximale du potentiel n'est pas atteinte dans ce laps de temps.

Ces résultats confirment et complètent ceux obtenus par la méthode précédente.

#### b) INTERPRETATION DES PHENOMENES.

Nous proposons l'interprétation suivante des phénomènes.

Dans le cas des alliages à 3 et 8,5% d'aluminium, lorsque les échantillons contiennent une seconde phase, le potentiel du couple au moment de l'immersion dépend du potentiel propre à chaque phase et de la surface de chacune d'elles au contact du réactif. Comme la deuxième phase est très négative, le potentiel mixte tend vers une valeur comprise entre le potentiel du cupro-aluminium et celui de la phase riche en fer.

La matrice Cu-Al se polarise peu puisque, quelle que soit la teneur en fer, le potentiel final de l'échantillon est voisin de celui de l'alliage binaire pur. La phase riche en fer se polarise rapidement, et comme le système fonctionne



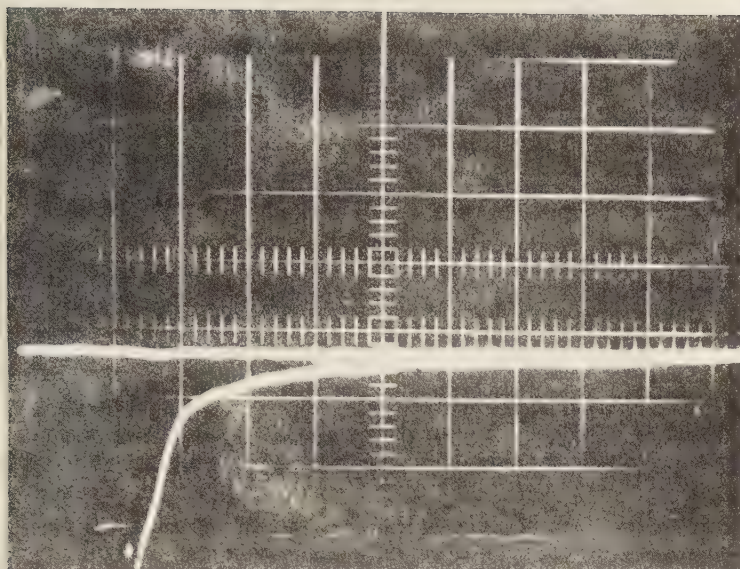


Figure 23 : Courbes potentiel  
temps d'un échantillon à 2,8% Al.

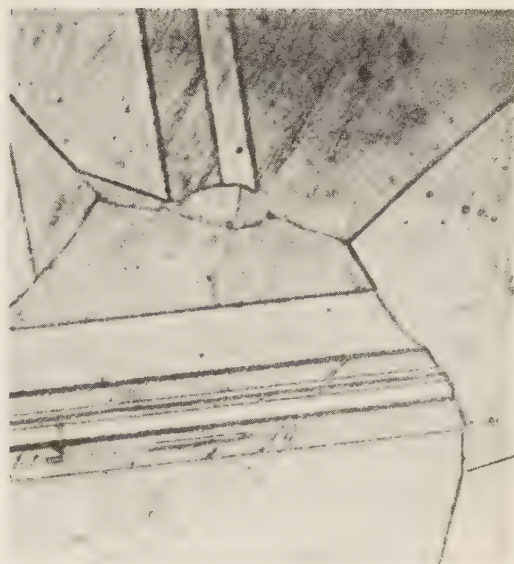


Figure 23 bis : G  $\times$  250  
Echantillon à 2,8% Al.

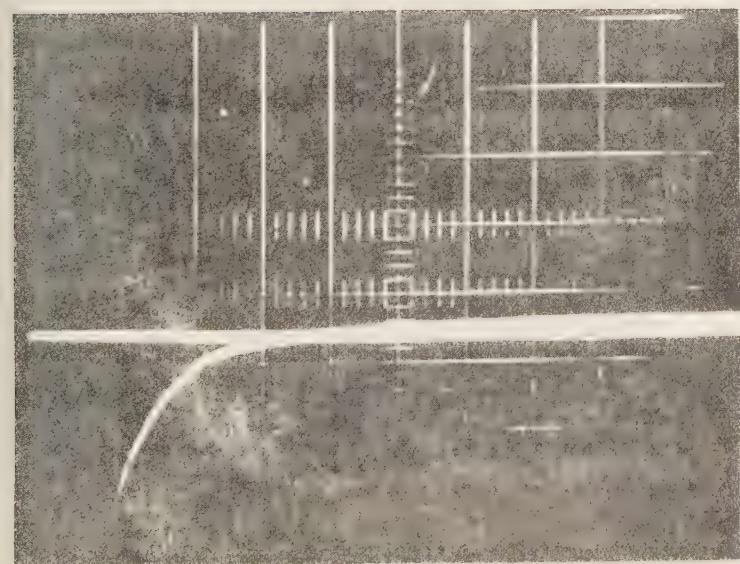


Figure 24 : Courbes potentiel  
temps d'un échantillon à  
3,2% Al + 0,45 Fe.

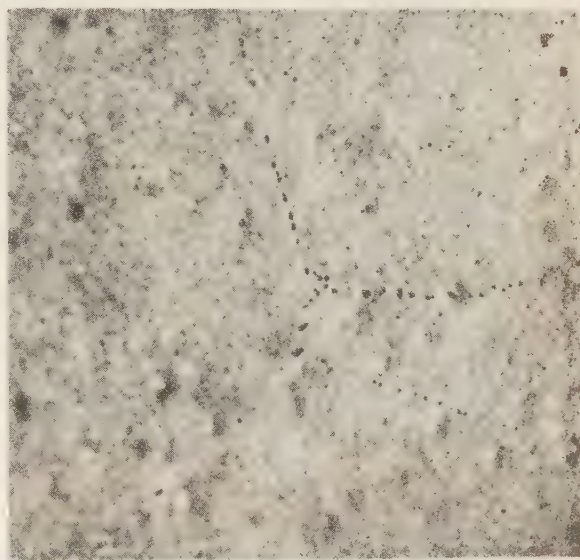


Figure 24 bis : G  $\times$  250  
Echantillon à 3,2% Al  
+0,45 Fe



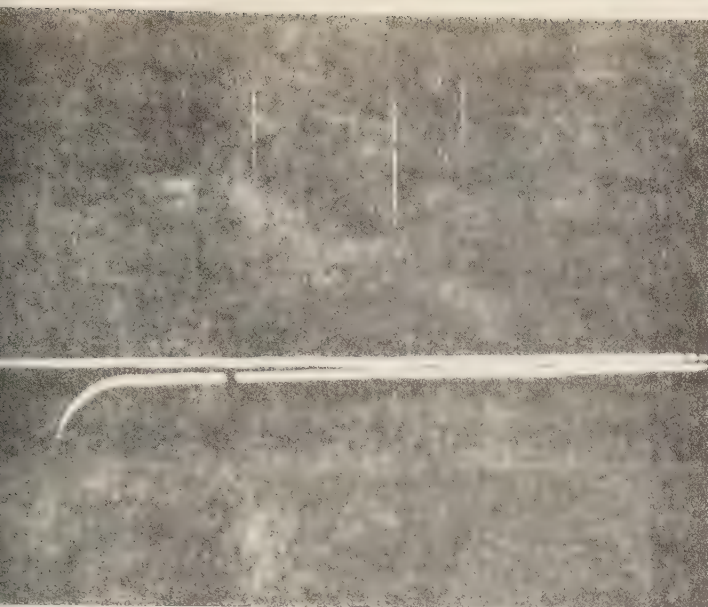


Figure 25 : Courbes potentiel  
temps d'un échantillon à  
8,2% Al.



Figure 25 bis : G  $\times$  250  
Echantillon à 8,2% Al.

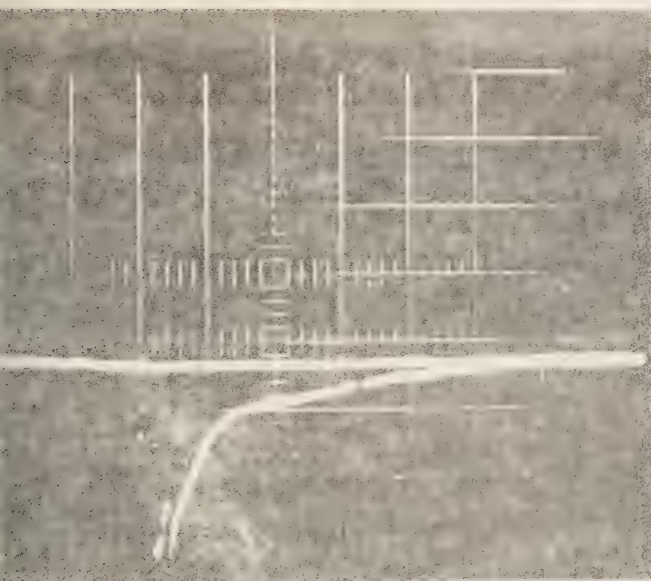


Figure 26 : Courbes potentiel  
temps d'un échantillon à  
8,2% Al + 0,5% Fe



Figure 26 bis : G  $\times$  250  
Echantillon à 8,2% Al  
+0,5% Fe



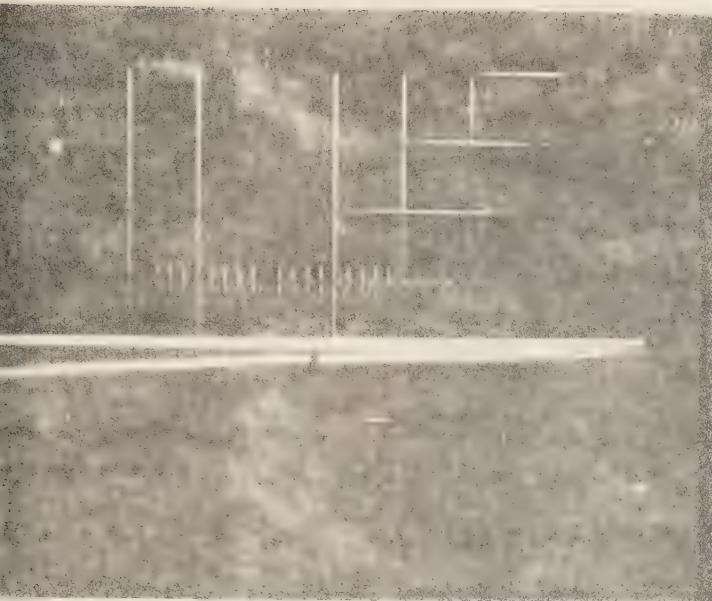


Figure 27 : Courbes potentiel  
temps d'un échantillon à  
11,6% Al.

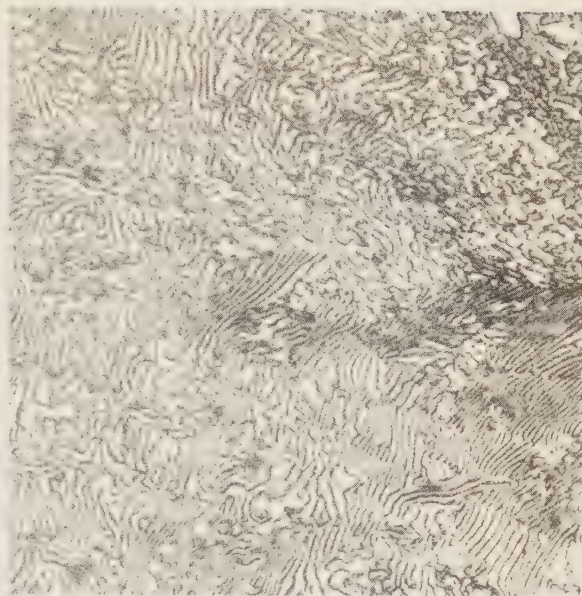


Figure 27bis : G x 250  
Echantillon à 11,6% Al.

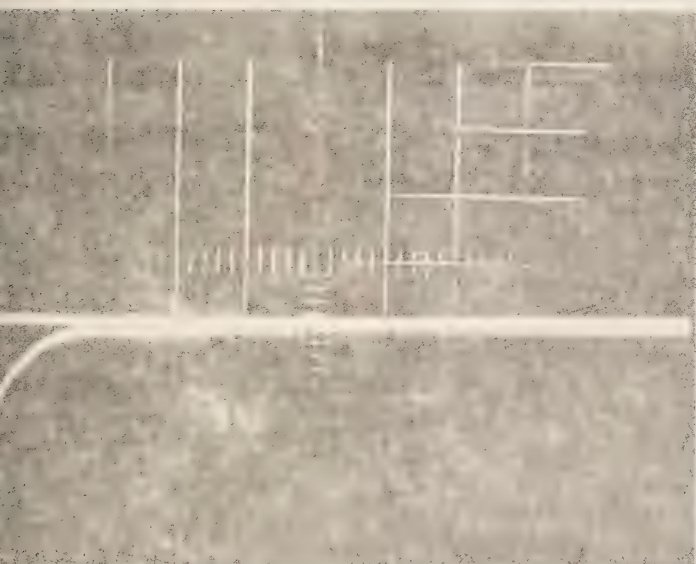


Figure 28 : Courbes potentiel  
temps d'un échantillon à  
11,4% Al + 0,09% Fe.

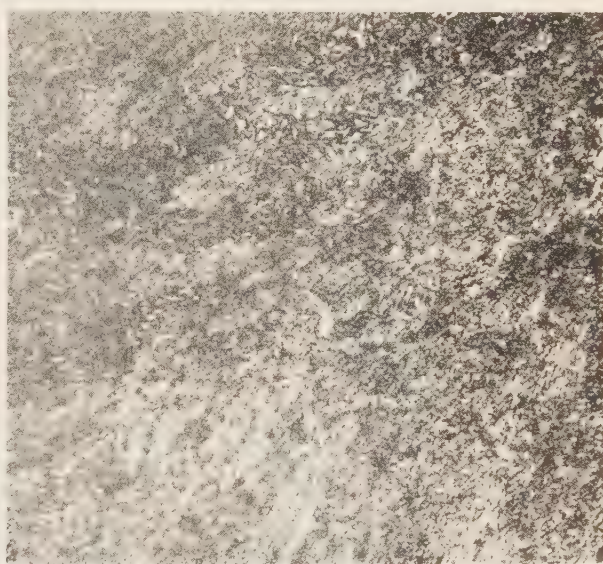


Figure 28bis : G x 250  
Echantillon à 11,4% Al  
+ 0,09% Fe.



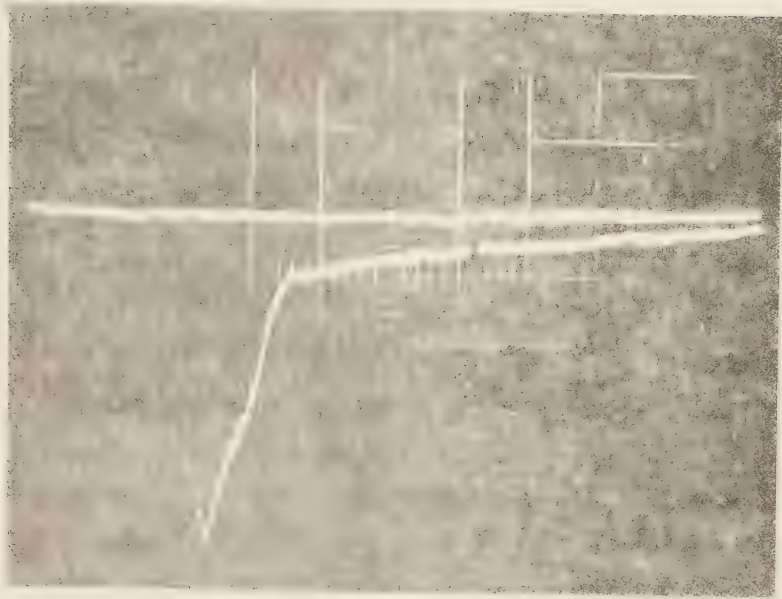


Figure 10 Courbe  $\alpha$ -temps d'un échantillon  
à 11,2% Al + 1,24% Fe.



Figure 11 Micrographie d'un échantillon à 11,2% Al + 1,24% Fe.



sous contrôle cathodique, le potentiel tend vers celui de la matrice Cu-Al. La courbe potentiel-temps passe donc par un minimum peu après l'immersion puis évolue vers la valeur du potentiel de la matrice.

Le même processus rend compte du comportement de l'alliage biphasé  $\alpha + \gamma_2$  contenant 11,8% d'aluminium, puisque la phase  $\gamma_2$  est moins noble que la phase  $\alpha$ , ce qui explique l'existence d'un minimum arrondi sur la courbe potentiel-temps. Cependant, lorsque cet alliage contient en plus une phase riche en fer dont le potentiel est encore plus négatif que celui de la phase  $\gamma_2$ , les courbes potentiel-temps deviennent comparables à celles observées avec les alliages à 3 et 8,5% d'aluminium, l'effet de la phase  $\gamma_2$  devenant négligeable.

#### c) ETUDE MICROGRAPHIQUE DES ECHANTILLONS.

Les échantillons contenant 3 ou 8,5% d'aluminium et des quantités variables de fer ont été polis et attaqués électrolytiquement et ceux contenant 11,8% d'aluminium ont été polis à l'alumine car leur structure biphasée ne permet pas d'utiliser le polissage électrolytique. Les précipités à base de fer ont été mis en évidence par attaque au nital.

Les micrographies des figures 23 bis à 26 bis ont été faites sur les échantillons ayant servi à tracer les courbes potentiel-temps. Elles montrent que pour les alliages contenant 3 et 8,5% d'aluminium, les précipités commencent à apparaître aux joints de grains lorsque la teneur en fer est suffisante, puis gagnent la totalité des cristaux lorsque la teneur en fer augmente (micrographies des figures 24 bis et 25 bis). Dans le cas des alliages à 11,8% d'aluminium, les précipités apparaissent dans tous les grains (figure 28 bis).



Pour connaître la nature des précipités, nous avons analysé à la microsonde de Castaing, les échantillons contenant 5% de fer (figures 30, 31 et 32). En effet, ceux qui contiennent peu de fer présentent des précipités trop fins pour pouvoir être étudiés par cette méthode. Dans le cas des alliages à 3 et 8,5% d'aluminium (tableau XIII) les précipités sont très riches en fer, 95% environ, et ne contiennent pratiquement pas d'aluminium.

Les précipités qui se forment dans les alliages à 11,8% d'aluminium contiennent des quantités très voisines de cuivre et de fer (zones noires sur la micrographie figure 32), les zones grises correspondant à la phase  $\gamma_2$  au fer.

#### d) SOLUBILITE DU FER DANS LES CUPRO-ALUMINIUMS.

La bibliographie est discrète sur ce point. On trouve simplement que la solubilité du fer dans les cupro-aluminiums est inférieure à 1%.

En comparant les résultats obtenus par micrographie et par les méthodes électrochimiques, on observe qu'elle est de 0,4% pour les alliages à 3 et 8,5% d'Al et de 0,1% pour les alliages à 11,8% d'aluminium. (29, 30).

Il est intéressant de noter que grâce à l'écart important qui existe entre le potentiel des cupro-aluminiums et celui du fer, il est possible de déterminer la solubilité de cet élément au sein des alliages Cu-Al par le tracé des courbes potentiel-temps.

## II . DETERMINATION DE LA SOLUBILITE DU NICKEL DANS LES CUPRO-ALUMINIUMS.

La mesure de la solubilité du nickel a été conduite suivant la même méthode que pour le fer. Cependant, le peu



TABLEAU XIII

---

| Echantillons | Al% | Fe%   | Cu%   |
|--------------|-----|-------|-------|
| 2,5Al+4,68Fe | 0   | 95-90 | 5-10  |
| 8,2Al+4,2 Fe | 0   | 95-90 | 5-10  |
| 11,4Al+5 Fe  | 0   | 50-45 | 50-45 |

Analyse des précipités riches en fer, à la micro-sonde de Castaing.



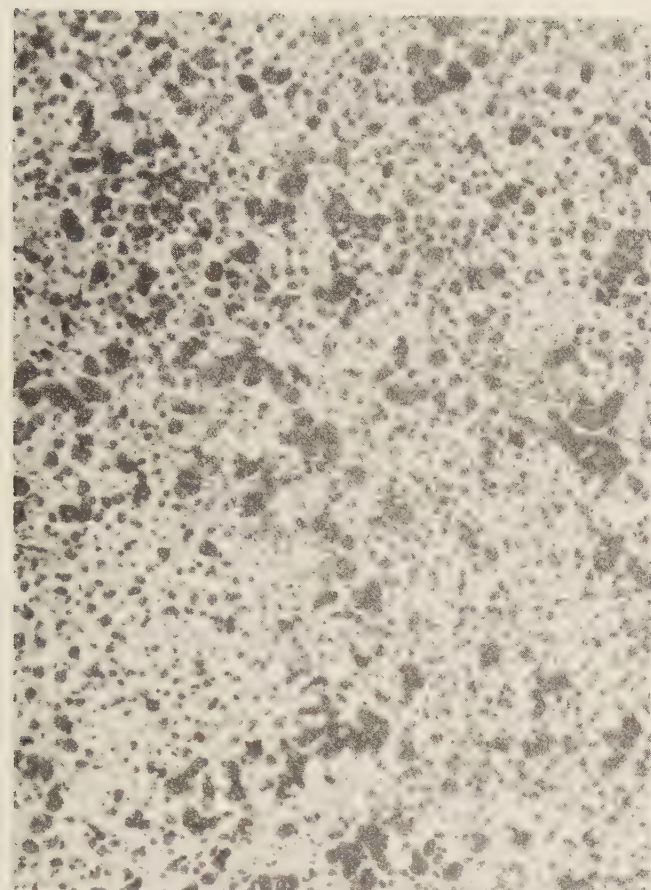


Figure 30

G x 250 : Cupro-aluminium  
à 2,5% Al et 4,68% Fe.

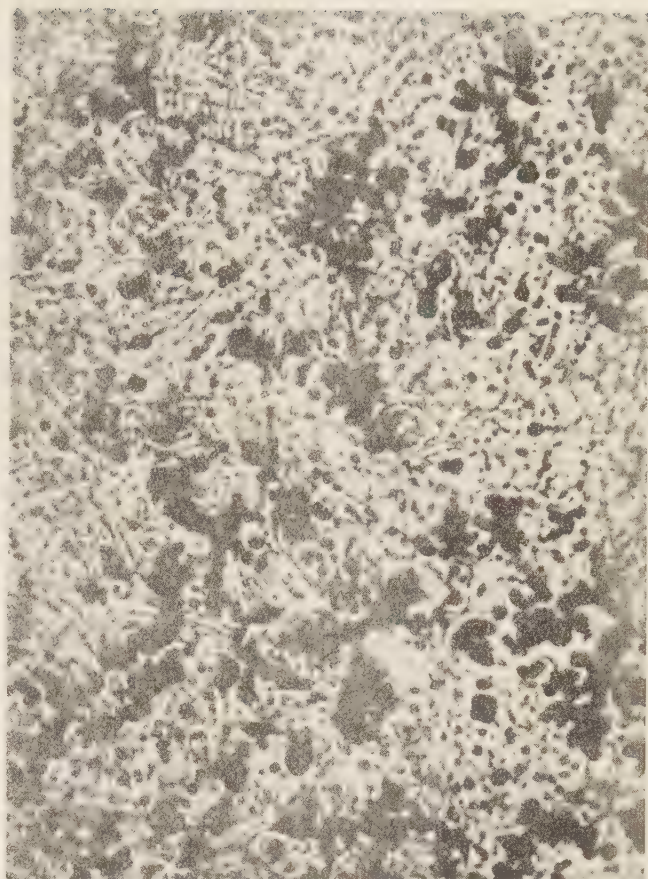


Figure 31

G x 250 : Cupro-aluminium  
à 8,2% Al et 4,2% Fe.

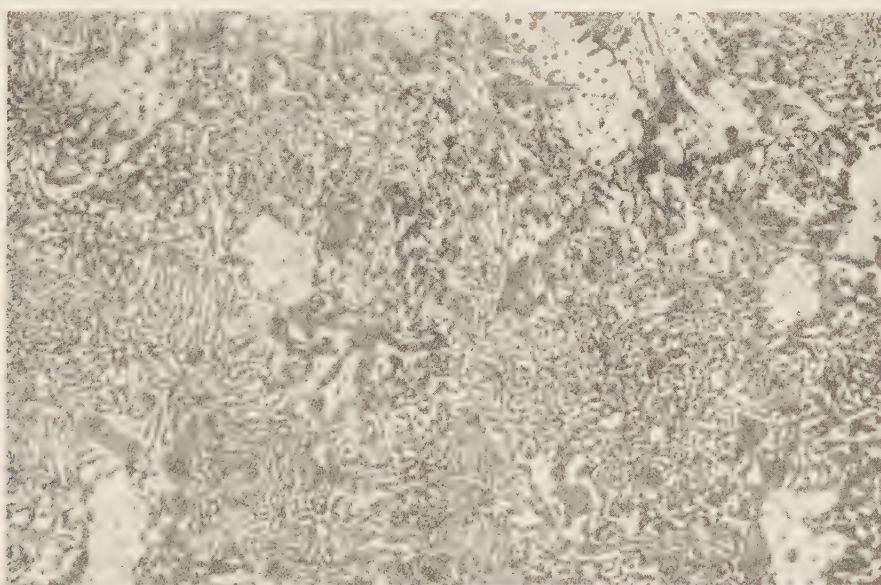


Figure 32

G x 250 : Cupro-aluminium  
à 11,4% Al et 5% Fe.



d'écart existant entre le potentiel de dissolution du nickel et celui de l'alliage à 3% Al (10 - 15mV) nous a obligée à abandonner l'étude de la solubilité du nickel dans ces alliages.

Les résultats présentés sont relatifs aux alliages contenant 8,5 et 11,8% d'aluminium dont l'analyse est donnée dans le tableau XIV.

Les figures 33 et 34 indiquent l'évolution du potentiel des échantillons contenant de 0,4 à 1% de nickel.

Pour les alliages à 8,5% Al (figure 33), les courbes sont caractéristiques et montrent que la solubilité du nickel est de 0,6%.

Sur la courbe (b) le potentiel tend vers la valeur correspondant à celle du potentiel du cupro-aluminium, puis le nickel intervient en tant qu'élément précipité, la courbe remonte alors vers des valeurs plus positives, enfin, la phase au nickel se polarise rapidement et le potentiel tend vers sa valeur.

Pour les échantillons à 11,8% Al (figure 34), le potentiel propre à la phase  $\gamma_2$  perturbe l'évolution de la courbe par la formation d'un pic. Après ce pic, la courbe reprend la valeur normale des échantillons eutectoïdes tant que le nickel est en solution solide au sein de l'alliage. Lorsque le nickel intervient à son tour par précipitation, le potentiel après le pic, tend vers une valeur plus positive. Sa solubilité est de 0,9%.

L'étude micrographique de ces alliages au nickel ne nous a pas permis de décélérer le moment où le précipité commence à se former. En effet, le nickel comme le fer se place dans les joints de grains. Mais alors que le fer se présente sous forme de globules ou d'amas, le nickel se contente d'épaissir le joint de grain. Il faut 1% de nickel environ dans



TABLEAU XIV

ANALYSE PAR ABSORPTION ATOMIQUE DES ECHANTILLONS AU Ni.

|   | Al %  | Ni % | Cu %  |
|---|-------|------|-------|
| A | 2,9   | 0,9  | reste |
| B | 2,6   | 2    | "     |
| C | 2,9   | 2,9  | "     |
| D | 2,85  | 3,85 | "     |
| E | 2,9   | 4,44 | "     |
| F | 8,3   | 0,4  | "     |
| G | 8,2   | 0,6  | "     |
| H | 8,1   | 0,8  | "     |
| I | 8,2   | 1    | "     |
| J | 8,45  | 1,8  | "     |
| K | 8,3   | 2,95 | "     |
| L | 8,43  | 4    | "     |
| M | 8,5   | 4,95 | "     |
| N | 11,6  | 0,44 | "     |
| O | 11,4  | 0,65 | "     |
| P | 11,65 | 0,83 | "     |
| Q | 11,6  | 0,96 | "     |
| R | 11,5  | 1,9  | "     |
| S | 11,6  | 2,9  | "     |
| T | 11,6  | 3,7  | "     |
| U | 11,7  | 4,5  | "     |



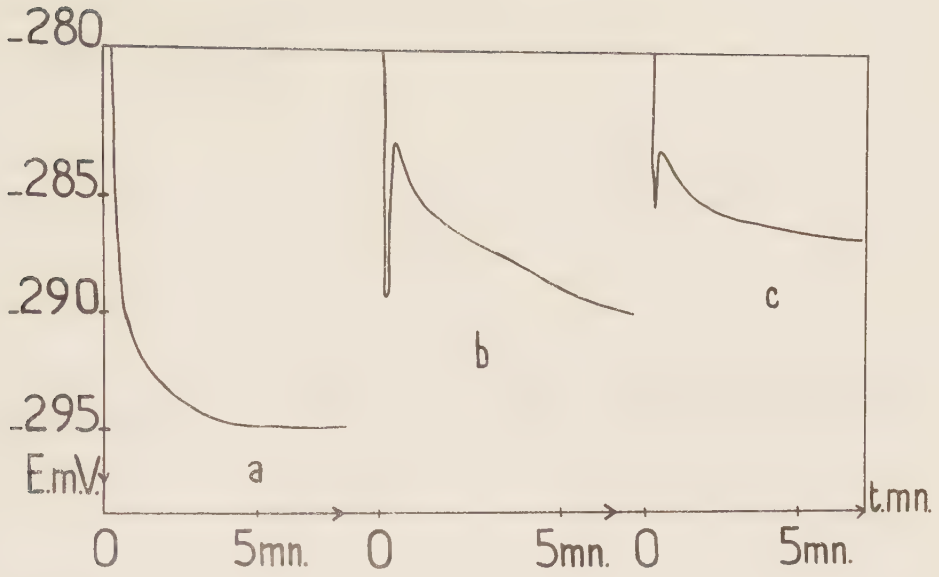


Figure 33 : Courbes potentiel-temps

- |              |           |
|--------------|-----------|
| a) Al = 8,3% | Ni = 0,4% |
| b) Al = 8,7% | Ni = 0,6% |
| c) Al = 8,1% | Ni = 0,8% |

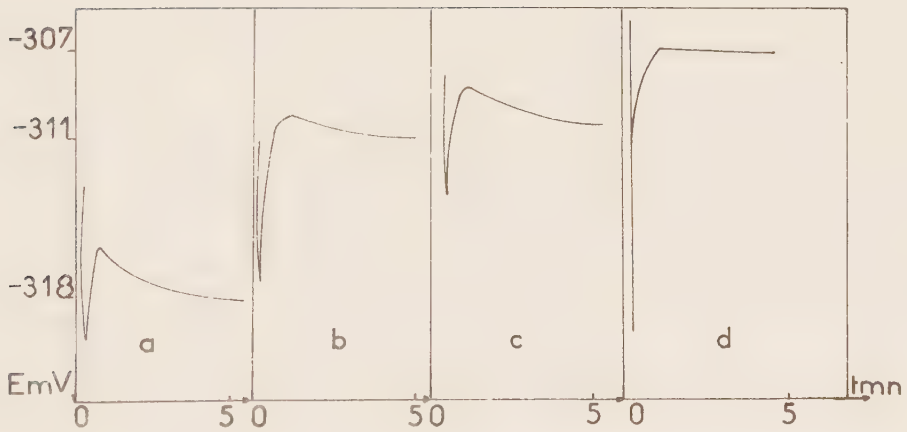


Figure 34 : Courbes potentiel-temps

- |                |            |
|----------------|------------|
| a) Al = 11,6%  | Ni = 0,44% |
| b) Al = 11,4%  | Ni = 0,65% |
| c) Al = 11,65% | Ni = 0,83% |
| d) Al = 11,6%  | Ni = 0,96% |



les échantillons  $\alpha$  pour pouvoir observer sa présence par micrographie (figure 35). La microscopie électronique elle-même n'est pas assez sensible.

L'électrochimie apporte donc, dans ce cas, une contribution remarquable à la détermination de la solubilité des éléments au sein d'une matrice.

### III . INFLUENCE DE L'ADDITION DE FER ET DE NICKEL SUR LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES CUPRO-ALUMINIUMS.

Nous avons voulu comparer le comportement électrochimique des alliages binaires cuivre-aluminium à celui d'échantillons des mêmes alliages contenant du fer, puis du nickel en quantités variables. Ensuite nous avons étudié le comportement d'alliages quaternaires contenant du fer et du nickel dans des proportions définies. Pour cette étude, nous avons utilisé la méthode des courbes intensité potentiel et la méthode de mesure de la résistance de polarisation. Les essais ont été effectués dans le même milieu que précédemment.

#### a) COURBES INTENSITE POTENTIEL.

Nous avons vu précédemment que les échantillons contenant du fer ou du nickel n'atteignent pas immédiatement un potentiel stationnaire. Des essais préliminaires ont montré que la résistance de polarisation ne varie plus après une heure d'immersion de l'échantillon. Nous avons donc imposé ce temps de séjour aux échantillons dans la solution avant d'effectuer les mesures électrochimiques.

#### 1) Courbes de polarisation cathodique.

Les courbes de polarisation cathodique tracées en milieu agité à partir du potentiel stationnaire ont permis





Figure 35 : Echantillon monophasé contenant 1,3% de nickel  
                     G x 250.



de déterminer l'intensité du courant de corrosion par la méthode de la droite de TAFEL. En milieu non agité, la présence de pics impose l'utilisation des mesures de résistance de polarisation. Nous avons indiqué dans le second chapitre comment il est possible de déterminer l'intensité du courant de corrosion connaissant le rapport K des résistances de polarisation en milieu agité et non agité. Les résultats sont résumés dans les tableaux XV, XVI et XVII. Ils donnent les valeurs moyennes correspondant à plusieurs mesures.

Pour les échantillons à 3% Al en solution agitée, le fer ou le nickel n'interviennent sur les intensités du courant de corrosion et sur les résistances de polarisation que si leur teneur atteint 2 à 3%. Le potentiel reste identique dans le cas des additions du fer ( $-285\text{mV/E.C.S.}$ ), il tend vers des valeurs plus positives lorsque l'on ajoute du nickel ( $-265\text{mV}$  pour les échantillons à 4 et 5% Ni). La variation n'est notable que sur les échantillons à 5% de fer ou à 5% de nickel. En effet, l'intensité du courant de corrosion qui est de  $23\mu\text{A/cm}^2$  pour un échantillon à 3% Al sans fer ni nickel atteint  $28\mu\text{A/cm}^2$  pour une teneur en fer de 2% et  $40\mu\text{A/cm}^2$  pour le même échantillon à 5% de fer. Elle varie de  $22\mu\text{A/cm}^2$  à  $38\mu\text{A/cm}^2$  dans le même domaine de concentrations en nickel.

Pour les échantillons à 8,5% Al, le potentiel varie peu, que l'on ajoute du fer ou du nickel. Par contre, si le nickel influe peu sur les intensités du courant de corrosion, le fer fait varier ces intensités de  $27\mu\text{A/cm}^2$  pour un échantillon sans fer à  $44\mu\text{A/cm}^2$  pour un alliage à 5% de fer.

La série la plus sensible aux éléments d'addition est celle contenant 11,8% d'aluminium.

Lorsque l'on ajoute du fer, le potentiel varie peu mais l'intensité du courant de corrosion passe de 162 à  $209\mu\text{A/cm}^2$  pour une variation de 0 à 5 de la teneur en fer.



TABLEAU XV

Echantillons Cu-Al 3%

RESULTATS OBTENUS A PARTIR DES COURBES  
DE POLARISATION CATHODIQUE.

| Echantillons | Solution agitée |                  |              | Solution non agitée |              |                       |                  |
|--------------|-----------------|------------------|--------------|---------------------|--------------|-----------------------|------------------|
|              | EMV             | $I_{\mu A/cm^2}$ | $R_1 \Omega$ | EMV                 | $R_2 \Omega$ | $K = \frac{R_1}{R_2}$ | $I_{\mu A/cm^2}$ |
| Cu Al 2,8%   | -284            | 23               | 1200         | -170                | 440          | 2,7                   | 62               |

| Echantillons au fer |      |      |      |      |     |     |      |
|---------------------|------|------|------|------|-----|-----|------|
| 3,05 + 0,9Fe        | -286 | 24,6 | 1000 | -170 | 400 | 2,5 | 62   |
| 2,5 + 2,04          | -285 | 28,1 | 770  | -172 | 390 | 1,9 | 53,4 |
| 2,5 + 4,65          | -283 | 40,5 | 600  | -172 | 310 | 1,9 | 76,9 |

| Echantillons au nickel |      |      |      |      |     |      |      |
|------------------------|------|------|------|------|-----|------|------|
| 2,9 + 0,9Ni            | -286 | 19   | 1030 | -173 | 400 | 2,6  | 49   |
| 2,6 + 2 Ni             | -283 | 22,3 | 850  | -173 | 520 | 1,6  | 35,7 |
| 2,9 + 2,9              | -270 | 22,4 | 750  | -170 | 450 | 1,65 | 37   |
| 2,85 + 3,85            | -265 | 32   | 650  | -165 | 400 | 1,6  | 51   |
| 2,9 + 4,44             | -265 | 38   | 520  | -163 | 430 | 1,2  | 45,6 |



TABLEAU XVI

ECHANTILLONS Cu-Al 8,5%

RESULTATS OBTENUS A PARTIR DES COURBES  
DE POLARISATION CATHODIQUE.

| Echantillons | Solution agitée |                  |              | Solution non agitée |              |                       |                  |
|--------------|-----------------|------------------|--------------|---------------------|--------------|-----------------------|------------------|
|              | EMV             | $I_{\mu A/cm^2}$ | $R_1 \Omega$ | EMV                 | $R_2 \Omega$ | $K = \frac{R_1}{R_2}$ | $I_{\mu A/cm^2}$ |
| Cu Al 8,2    | -292            | 27,3             | 860          | -192                | 620          | 1,4                   | 38               |

| Echantillons au fer |      |      |     |      |     |     |      |
|---------------------|------|------|-----|------|-----|-----|------|
| 8,1 + 1,14Fe        | -293 | 27   | 790 | -194 | 560 | 1,4 | 37,8 |
| 8,30 + 2,02         | -293 | 30   | 640 | -198 | 580 | 1,1 | 33   |
| 8,2 + 2,95          | -285 | 34,4 | 580 | -200 | 510 | 1,1 | 37,8 |
| 8,2 + 4,2           | -280 | 43,7 | 450 | -420 | 280 | 1,6 | 70   |

| Echantillons au nickel |      |      |     |      |     |      |      |
|------------------------|------|------|-----|------|-----|------|------|
| 8,2 + 1Ni              | -298 | 25,6 | 760 | -197 | 570 | 1,33 | 34   |
| 8,45 + 1,8             | -285 | 23,6 | 810 | -195 | 540 | 1,5  | 35,4 |
| 8,3 + 2,95             | -280 | 24,2 | 750 | -190 | 590 | 1,27 | 31   |
| 8,43 + 4               | -278 | 26,3 | 600 | -190 | 550 | 1,09 | 28,6 |
| 8,5 + 4,95             | -285 | 29   | 630 | -180 | 570 | 1,1  | 32   |



TABLEAU XVII

ECHANTILLONS Cu-Al 11,8%

RESULTATS OBTENUS A PARTIR DES COURBES  
DE POLARISATION CATHODIQUE.

| Echantillons | Solution agitée |              |              | Solution non agitée |              |                       |              |
|--------------|-----------------|--------------|--------------|---------------------|--------------|-----------------------|--------------|
|              | EmV             | $I_p A/cm^2$ | $R_1 \Omega$ | EmV                 | $R_2 \Omega$ | $K = \frac{R_1}{R_2}$ | $I_p A/cm^2$ |
| Cu Al 11,6   | -316            | 162          | 165          | -325                | 510          | 0,32                  | 53           |

| Echantillons au fer |      |     |     |      |     |      |    |
|---------------------|------|-----|-----|------|-----|------|----|
| 11,2 + 1,24Fe       | -316 | 184 | 145 | -326 | 430 | 0,33 | 61 |
| 11,3 + 1,98         | -316 | 209 | 130 | -326 | 420 | 0,31 | 65 |
| 11,4 + 5            | -321 | 209 | 130 | -322 | 430 | 0,3  | 63 |

| Echantillons au nickel |      |    |     |      |      |      |      |
|------------------------|------|----|-----|------|------|------|------|
| 11,6 + 0,96Ni          | -303 | 77 | 240 | -334 | 420  | 0,57 | 44   |
| 11,6 + 1,9             | -300 | 75 | 280 | -285 | 480  | 0,57 | 42,6 |
| 11,6 + 2,9             | -285 | 67 | 300 | -272 | 1180 | 0,25 | 17   |
| 11,6 + 3,7             | -288 | 55 | 440 | -265 | 1100 | 0,4  | 22   |
| 11,7 + 4,8             | -295 | 64 | 350 | -265 | 1030 | 0,34 | 21,7 |



Dans le cas de l'addition de nickel, le potentiel des alliages s'anoblit avec la teneur en nickel, et l'intensité du courant de corrosion varie de 162 à  $60\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , quand la teneur en nickel passe de 0 à 5%.

En milieu non agité, tous les échantillons des séries à 3 et 8,5% d'aluminium prennent des potentiels dont les valeurs sont plus anodiques de 100mV que celles des échantillons correspondants en milieu agité. Le fer et le nickel n'empêchent pas le complexe  $(\text{CuCl})$  de se former. Il faut noter que pour les échantillons à 5% de fer, il faut attendre 2 heures pour obtenir une valeur stable du potentiel. Le fer, à cette teneur, retarde la formation du complexe.

Connaissant l'influence de chacun des éléments fer et nickel sur le comportement des cupro-aluminiums dans les solutions agitées, nous avons ajouté simultanément ces deux éléments, de façon à ce que la teneur en fer soit toujours plus faible que la teneur en nickel et que cette dernière soit au maximum de 6%. Des travaux antérieurs <sup>(22)</sup> ont en effet montré que la teneur maximale en éléments d'addition était de 6%. De plus, ces mêmes travaux font état d'une meilleure résistance à la corrosion si  $\text{Ni}\% - \text{Fe}\% > 1$ . L'analyse par spectrographie d'absorption atomique est donnée dans le tableau XVIII. Le rapport fer varie de 1/3 à 1. Les résultats sont consignés dans le <sup>nickel</sup> tableau XIX et montrent que pour un échantillon à 8,5% Al le rapport Fe le plus favorable est 1/2 et le plus défavorable est 1/3. <sup>Ni</sup> Les potentiels sont légèrement plus anodiques et l'intensité du courant de corrosion est toujours plus élevée que celle relative aux échantillons sans élément d'addition.

Pour les alliages à 11,8% le rapport le plus favorable est 2/3. Il faut noter que les intensités du courant de corrosion sont, en général, plus faibles que celles correspondant aux mêmes échantillons sans élément d'addition.



TABLEAU XVIII

|   | Al % | Fe % | Ni % | Cu%   |
|---|------|------|------|-------|
| A | 8,3  | 1,06 | 1,04 | reste |
| B | 8,6  | 0,98 | 3,26 | "     |
| C | 8,3  | 1,8  | 3,64 | "     |
| D | 8,2  | 3,06 | 3,26 | "     |
| E | 8,2  | 2,67 | 5,98 | "     |
| F | 6,3  | 3,7  | 5,9  | "     |
| G | 11,4 | 1,02 | 1,26 | reste |
| H | 11,6 | 1,04 | 3    | "     |
| I | 11,5 | 1,9  | 3,66 | "     |
| J | 11,6 | 2,7  | 3,01 | "     |
| K | 11,4 | 2,6  | 5,46 | "     |
| L | 11,4 | 3,8  | 5,48 | "     |

Analyse par spectrographie d'absorption atomique  
des alliages quaternaires.



TABLEAU XIX

| Echantillons     | Solution agitée |              |                | Solution non agitée |              |                       |                |
|------------------|-----------------|--------------|----------------|---------------------|--------------|-----------------------|----------------|
|                  | EmV/ECS         | $R_1 \Omega$ | $I \mu A/cm^2$ | EmV/ECS             | $R_2 \Omega$ | $K = \frac{R_1}{R_2}$ | $I \mu A/cm^2$ |
| 8,2              | -292            | 860          | 27,3           | -192                | 620          | 1,4                   | 38             |
| ,3+1,06Fe+1,04Ni | -275            | 415          | 65             | -190                | 520          | 0,67                  | 43,5           |
| ,6+0,98Fe+3,26Ni | -275            | 230          | 91             | -190                | 520          | 0,4                   | 36,4           |
| ,3+1,86Fe+3,64Ni | -272            | 440          | 45             | -180                | 650          | 0,67                  | 30             |
| ,2+3,06Fe+3,26Ni | -250            | 280          | 66             | -178                | 750          | 0,37                  | 25             |
| ,2+2,67Fe+5,98Ni | -268            | 550          | 37             | -180                | 670          | 0,8                   | 30             |
| ,3+3,7Fe +5,9 Ni | -270            | 450          | 54             | -215                | 600          | 0,75                  | 41             |
| 11,6             | -316            | 165          | 162            | -325                | 510          | 0,32                  | 53             |
| ,4+1,02Fe+1,26Ni | -302            | 160          | 146            | -290                | 860          | 0,18                  | 26,3           |
| ,6+1,04Fe+3 Ni   | -315            | 195          | 105            | -275                | 860          | 0,22                  | 23             |
| ,5+1,9 Fe+3,66Ni | -290            | 110          | 210            | -288                | 860          | 0,13                  | 27,3           |
| ,6+2,7 Fe+3,01Ni | -300            | 120          | 178            | -286                | 900          | 0,13                  | 23             |
| ,4+2,6 Fe+5,46Ni | -250            | 90           | 225            | -278                | 1120         | 0,1                   | 22             |
| ,4+3,8 Fe+5,48Ni | -290            | 320          | 70             | -278                | 2000         | 0,16                  | 11             |

ALLIAGES QUATERNAIRES.

Résultats obtenus à partir des courbes de polarisation cathodique.



En milieu non agité, si les potentiels sont plus anodiques pour les alliages à 8,5% Al, on peut remarquer l'influence combinée des 2 éléments d'addition sur l'intensité du courant de corrosion. Celle-ci devient semblable à celle observée en milieu agité.

Les résultats de ces expériences ne permettent pas d'interpréter les phénomènes. L'étude micrographique qui sera présentée plus loin peut apporter quelques précisions.

## 2) Courbes de polarisation anodique.

Les figures 36, 37 et 38 représentent les courbes de polarisation anodique en milieu agité pour des échantillons à 3-8,5 et 11,8% d'aluminium contenant des quantités variables de fer. Le fer a pour effet d'augmenter l'intensité correspondant au maximum des pics et de déplacer vers des valeurs plus positives le potentiel qui correspond à ce maximum dans le cas des alliages à 8,5% d'aluminium. L'influence du fer est négligeable sur le comportement des échantillons à 3% d'Al.

Les figures 39 et 40 ont été tracées en solution non agitée. Elles représentent les courbes anodiques effectuées sur les échantillons à 2,8 - 8,2 et 11,6 d'Al, d'une part, et sur les mêmes alliages contenant 5% de fer, d'autre part. Ces courbes ont été tracées après une heure d'immersion des échantillons. Le potentiel correspondant au premier pic est déplacé de 100mV environ vers les valeurs plus négatives, pour les échantillons à 3 et 8,5% Al contenant 5% de fer, ce qui est logique puisque leur potentiel, au bout d'une heure d'immersion, était encore situé à -350mV alors que celui des échantillons sans fer est voisin de -200mV.

Les courbes relatives aux alliages à 11,8% d'Al



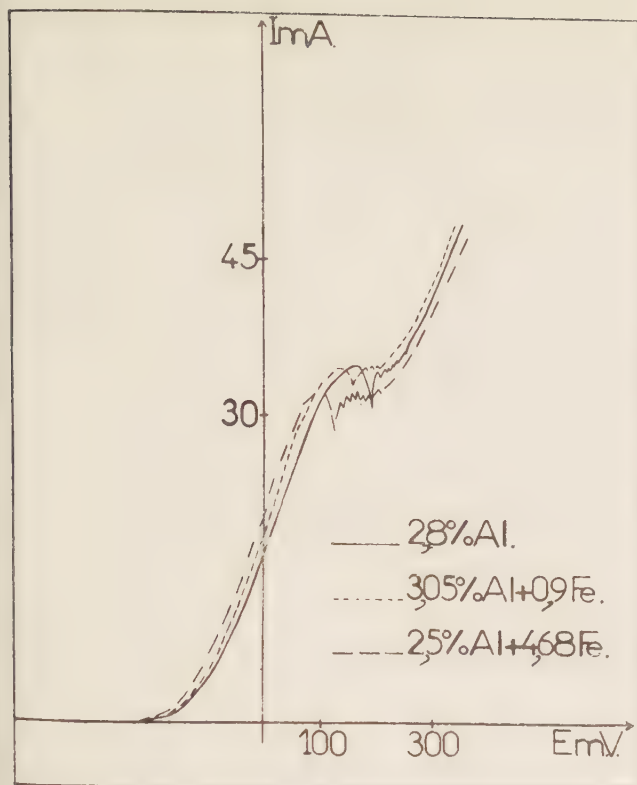


Figure 36 : Courbes de polarisation anodique d'échantillons à 2,5% Al en milieu agité.

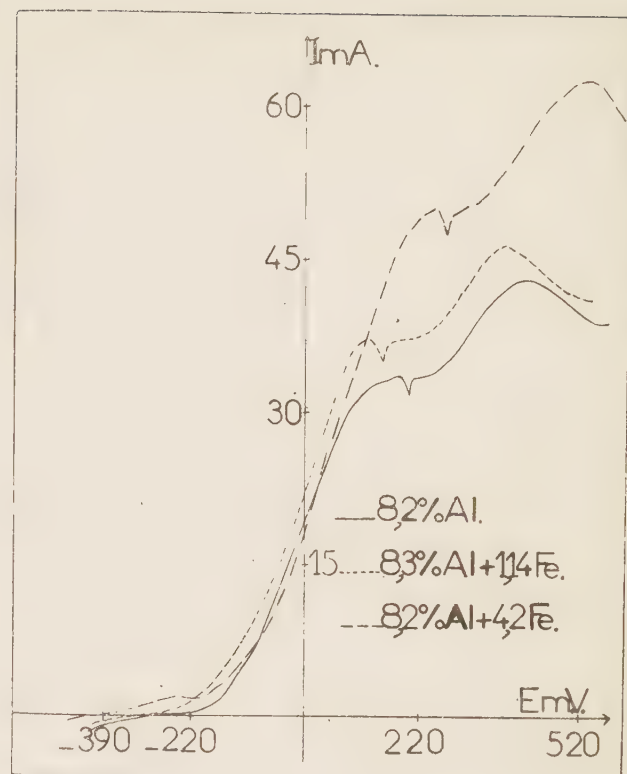


Figure 37 : Courbes de polarisation anodique d'échantillons à 8,2% Al en milieu agité.

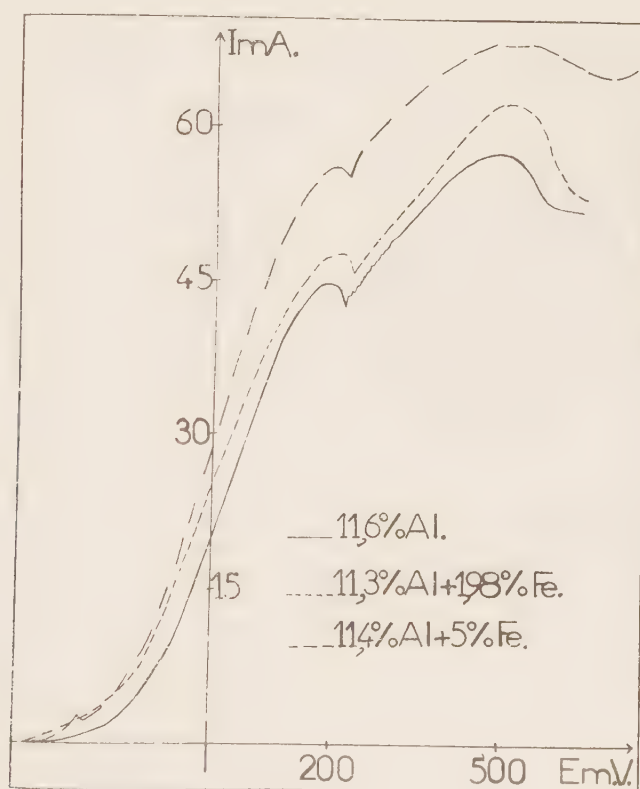


Figure 38 : Courbes de polarisation anodique d'échantillons à 11,4% Al en milieu agité.



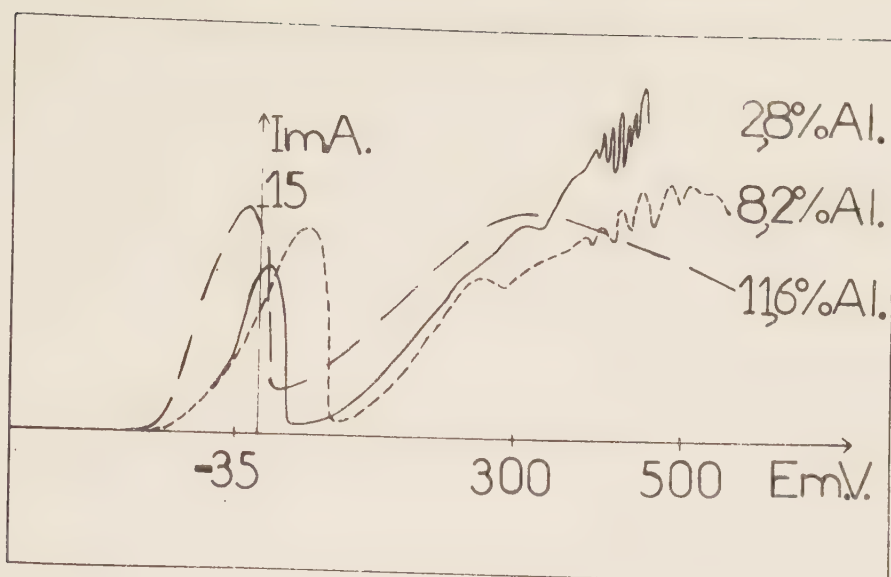


Figure 39 : Courbes de polarisation anodique en milieu non agité d'échantillons à 2,8, 8,2 et 11,6% Al.

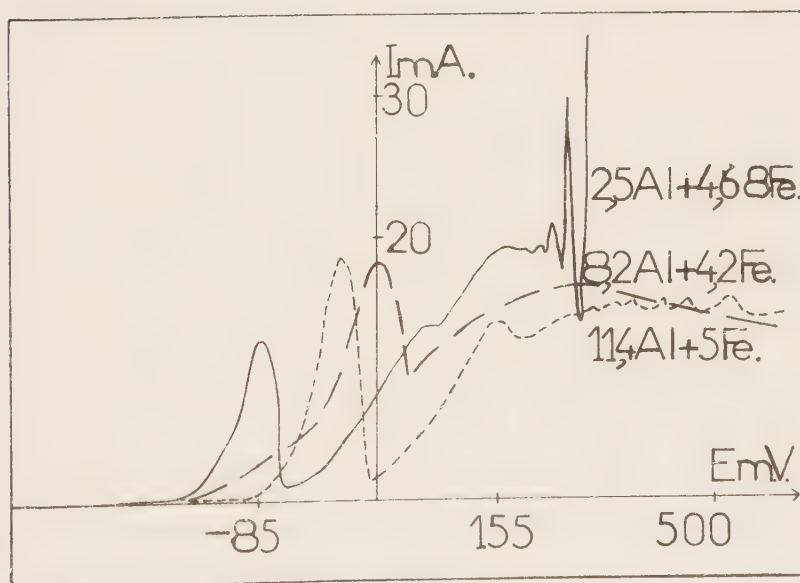


Figure 40 : Courbes de polarisation anodique en milieu non agité d'échantillons à  
 2,5% Al + 4,68% Fe  
 8,2% Al + 4,2 % Fe  
 11,4% Al + 5 % Fe



montrent le peu d'influence qu'exerce le fer sur les échantillons biphasés en milieu non agité.

L'addition du fer a donc peu d'influence sur le comportement électrochimique des cupro-aluminiums dans le milieu considéré, qu'il soit agité ou non.

Les figures 41, 42 et 43 représentent les courbes de polarisation anodique en milieu agité pour les échantillons à 3 - 8,5 et 11,8% d'Al contenant des quantités variables de nickel. Le nickel a la même influence que le fer sur ces courbes excepté pour la série à 3% Al. En effet, dans ces alliages à 3%, plus la teneur en nickel augmente et plus les pics tendent à devenir des pics de passivation.

En milieu non agité, la série à 3% d'Al présente un palier de passivation pour une teneur en nickel égale à 5% (figure 44).

Les courbes de polarisation anodique confirment les résultats obtenus par le tracé des courbes cathodiques.

Les courbes tracées sur les échantillons quaternaires sont représentées sur les figures 45 et 46 pour les échantillons plongeant dans les solutions agitées et sur les figures 47 et 48 pour les mêmes échantillons en milieu non agité.

Les alliages à 11,8 contenant 2% Fe et 4% Ni correspondent à un système rapide, les autres courbes ayant la même allure que celles relatives aux alliages ternaires. Les pics correspondants sont cependant légèrement déplacés vers des valeurs plus anodiques.



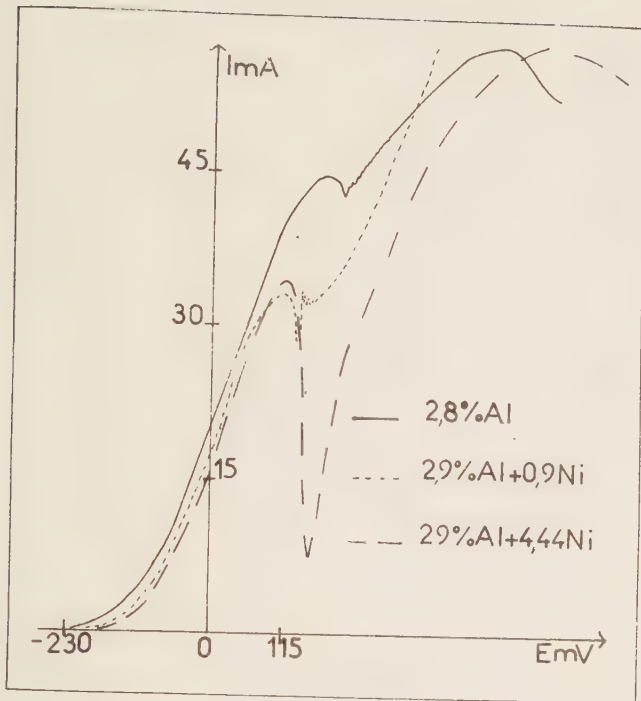


Figure 41 : Courbes de polarisation anodique des échantillons à 2,5% Al en milieu agité.

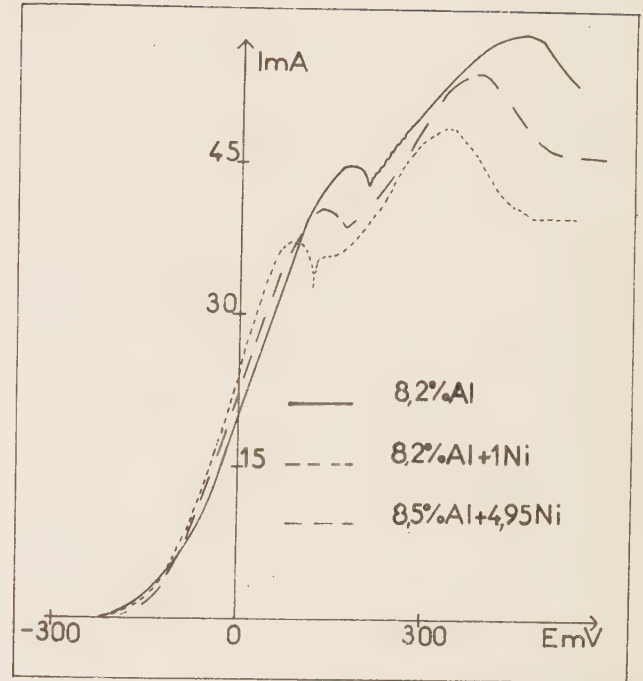


Figure 42 : Courbes de polarisation anodique des échantillons à 8,2% Al en milieu agité.

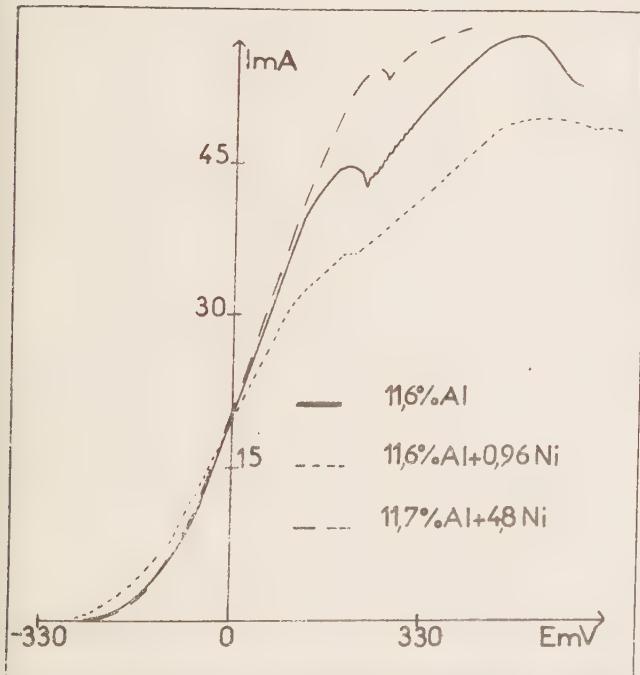


Figure 43 : Courbes de polarisation anodique des échantillons à 11,4% Al en milieu agité.

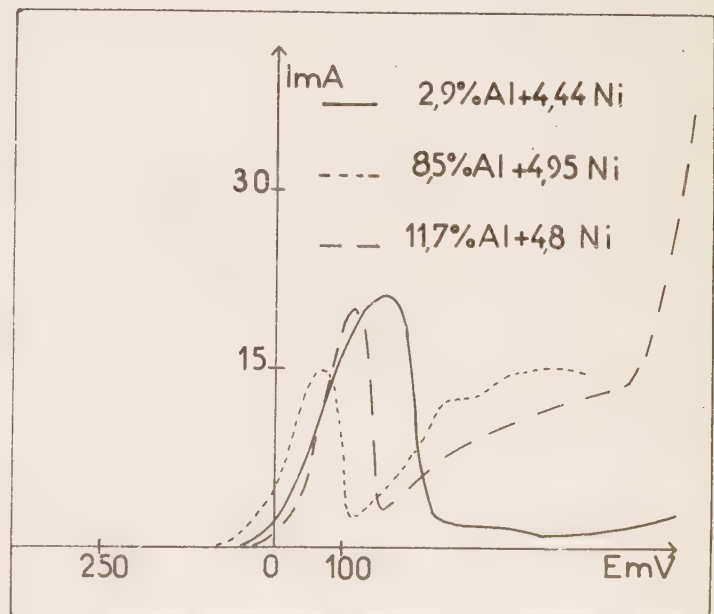


Figure 44 : Courbes de polarisation anodique en milieu non agité.



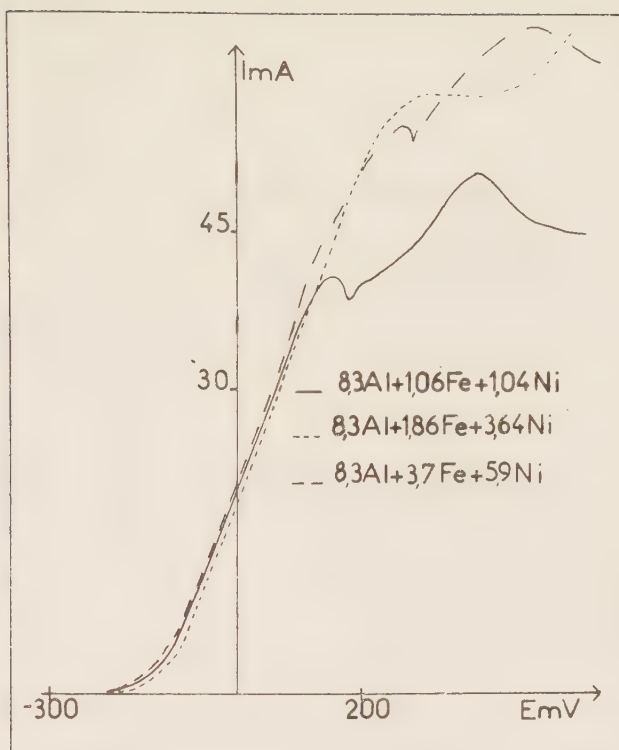


Figure 45 : Courbes de polarisation anodiques sur les échantillons à 8,5% Al - quaternaires en milieu agité.

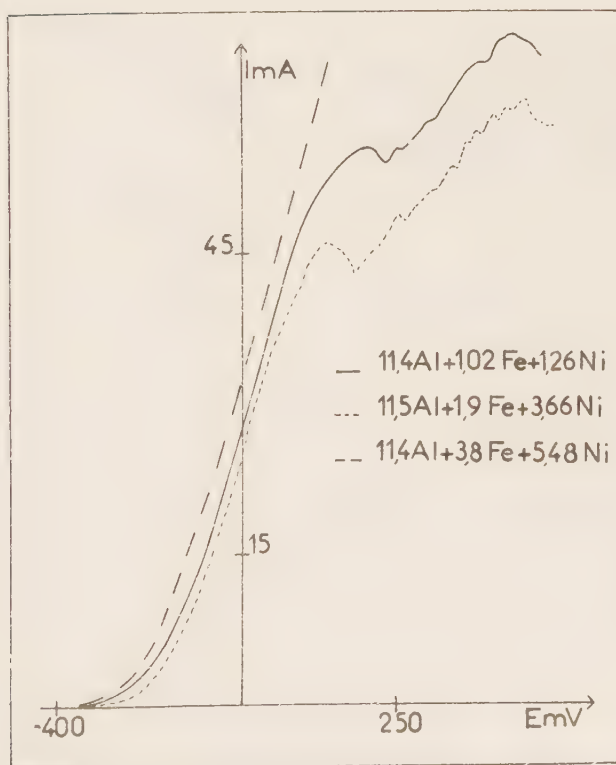


Figure 46 : Courbes de polarisation anodique sur les échantillons à 11,8% Al - quaternaires en milieu agité.



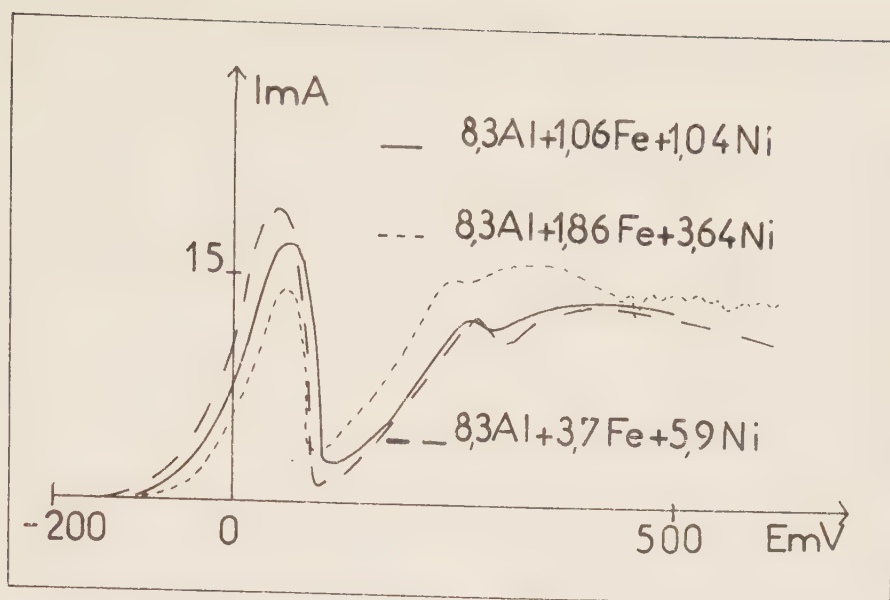


Figure 47 : Courbes de polarisation anodique sur les échantillons à 8,5% Al - quaternaires - en milieu non agité.

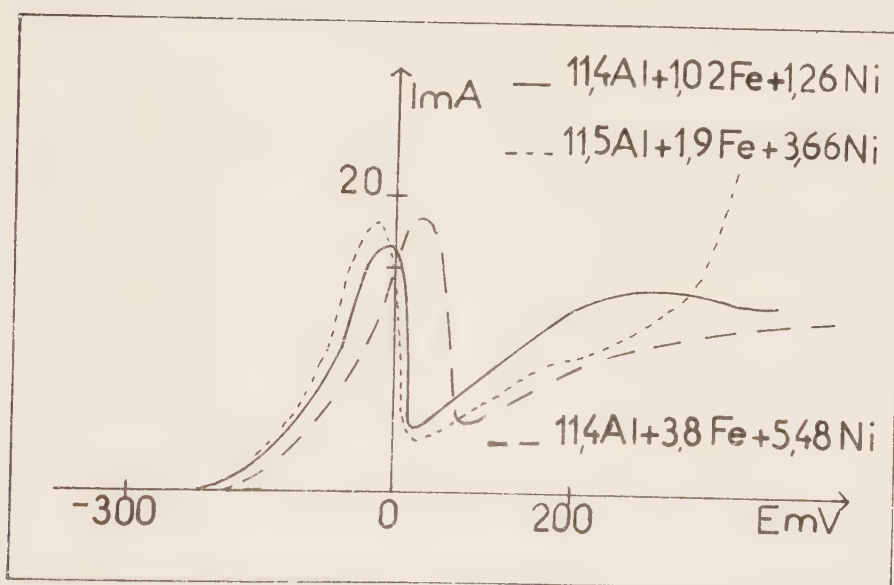


Figure 48 : Courbes de polarisation anodique sur les échantillons à 11,8% Al - quaternaires - en milieu non agité.



### 3) Etude micrographique des alliages quaternaires.

Puisque la vitesse de corrosion des alliages quaternaires varie avec le rapport  $\frac{\text{Fe}}{\text{Ni}}$ , nous avons pensé que l'étude micrographique des échantillons pouvait apporter des renseignements utiles à l'interprétation des phénomènes (figures 49 à 54).

Lorsqu'on regarde une coupe verticale d'un diagramme quaternaire pour des compositions de 4% Fe et 6% Ni (figure 55) on s'aperçoit qu'au cours du refroidissement apparaissent deux nouvelles phases : Ni Al si l'alliage contient beaucoup de nickel et Fe-Ni-Al (phase K ou  $\beta_2$  suivant les auteurs) cette dernière étant la résultante de la décomposition de  $\beta$  au cours du temps et suivant la teneur en aluminium de l'alliage. Pour un refroidissement lent, celui que nous avons pratiqué est de 15°C/heure, la phase  $\beta$  se décompose donc tout d'abord en phases  $\alpha$  et K ou  $\beta_2$ , puis le reste de  $\beta$  se transforme à 560°C en phase eutectoïde ( $\alpha + \gamma_2$ ), les lamelles  $\alpha$ ,  $\gamma_2$  et K ou  $\beta_2$  étant très imbriquées les unes aux autres.

Dans les alliages à 8,5% Al (figures 49 à 51), outre la phase  $\alpha$ , Ni Al et Fe Ni Al peuvent apparaître suivant les teneurs respectives en fer et nickel de l'alliage.

Ces micrographies représentent des échantillons à 8,5% d'Al contenant respectivement 1 Fe et 3 Ni - 2 Fe et 4 Ni - 4 Fe et 6 Ni. Sur la première micrographie (figure 49), l'eutectoïde Fe-Ni-Al est juste présent aux joints de grains absorbant le peu de fer de l'alliage, alors que les batonnets Ni-Al envahissent le grain. Les deux autres micrographies (figures 50 et 51) montrent la disparition progressive de la phase Ni Al, quand la teneur en fer augmente, au profit de l'eutectoïde (Fe-Ni-Al).



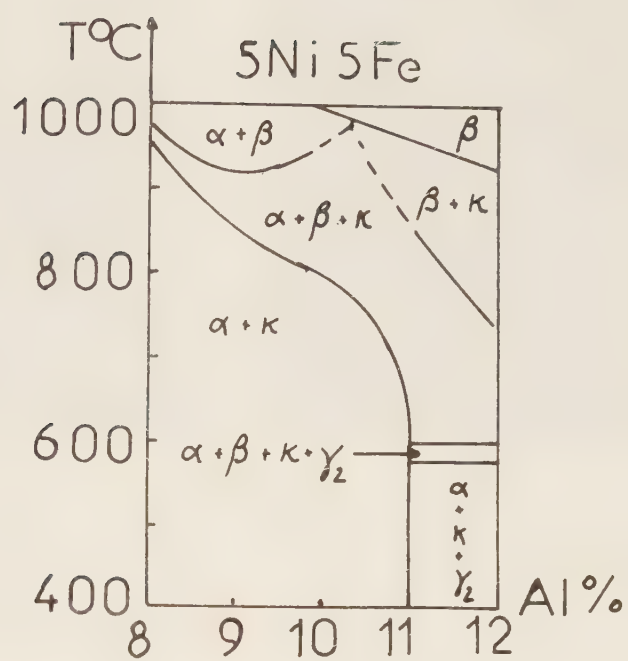


Figure 55 : Coupe verticale du diagramme quaternaire à 5% Fe et 5% Ni.



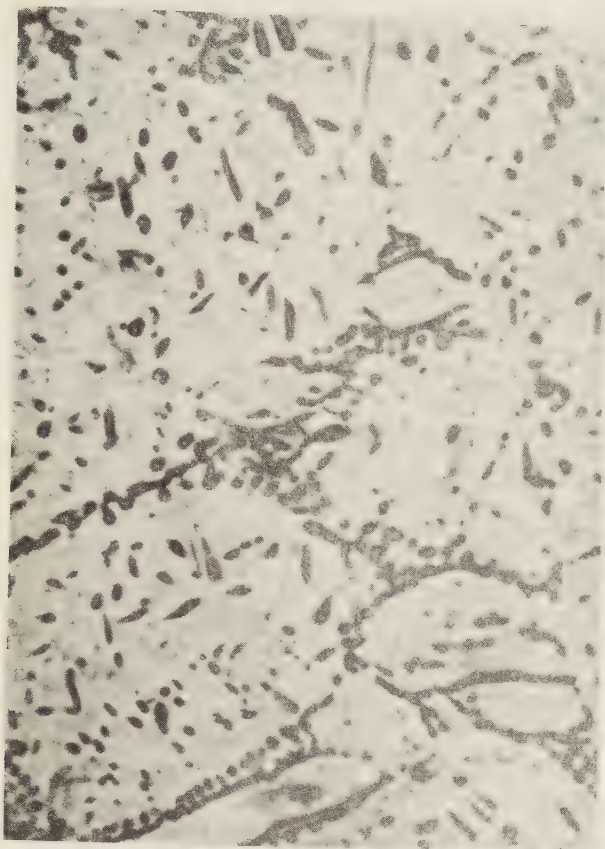


Figure 49

G x 500 : Echantillon à  
8,5% Al + 1% Fe + 3% Ni.

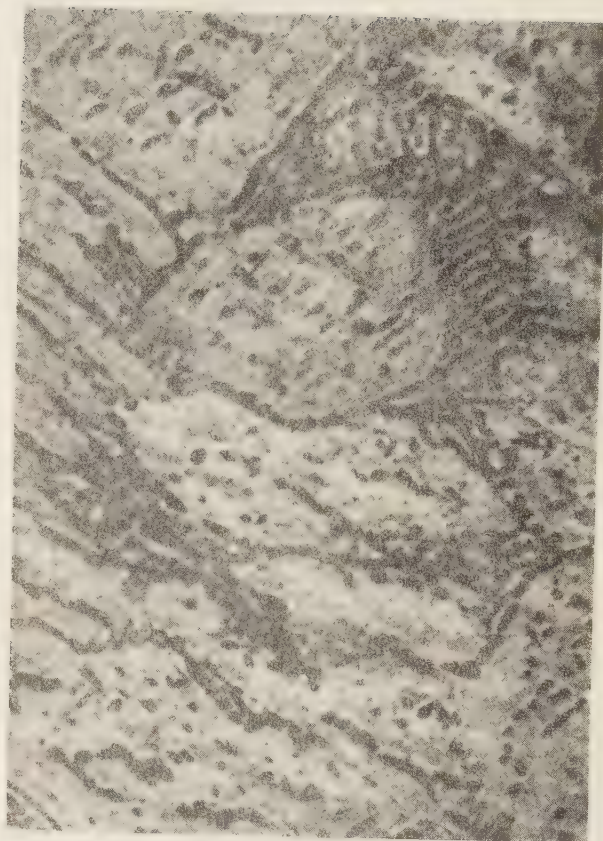


Figure 50

G x 500 : Echantillon à  
8,5% Al + 2% Fe + 4% Ni.

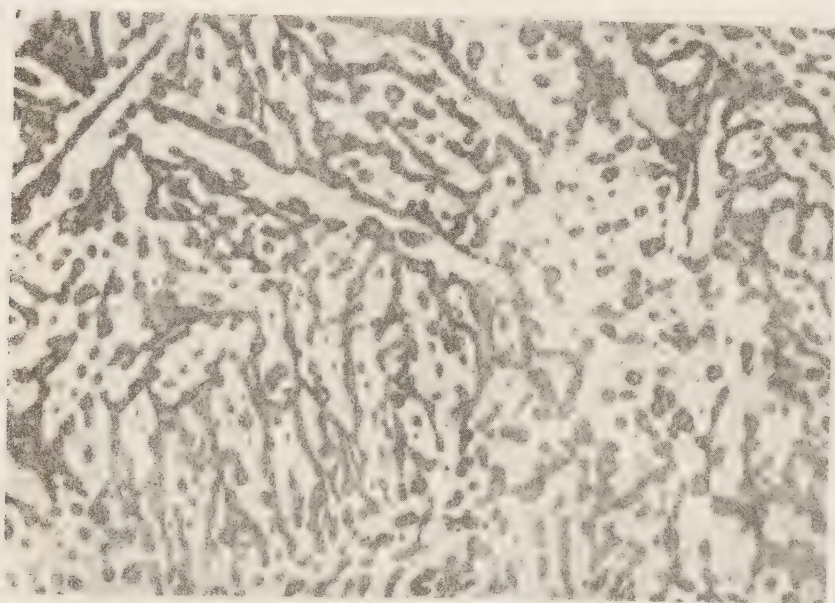


Figure 51

G x 100 : Echantillon à  
8,5% Al + 4% Fe + 6% Ni.





Figure 52

G x 500 : Echantillon à  
11,8% Al + 1% Fe + 3% Ni.



Figure 53

G x 500 : Echantillon à  
11,8% Al + 2% Fe + 4% Ni.



Figure 54

G x 500 : Echantillon à  
11,8% Al + 4% Fe + 6% Ni.



Le rapport  $\frac{\text{Fe}}{\text{Ni}} = \frac{1}{3}$  favorable à l'attaque plus rapide de l'alliage, semble mettre en évidence la vulnérabilité de la phase Ni-Al. La coexistence dans l'échantillon, des 2 phases Ni-Al et Fe-Ni-Al dans le rapport bien déterminé  $\frac{1}{2}$  rend l'alliage moins sensible à la désaluminisation, puisque le rapport doit permettre d'équilibrer les potentiels des grains et des joints de grains.

Dans les alliages à 11,8% Al (figures 52 à 54) les deux eutectoïdes ( $\alpha + \gamma_2$ ) et ( $\alpha + \beta_2$ ) trop semblables morphologiquement ne sont pas discernables. Ces alliages contiennent les mêmes quantités de fer et de nickel que les précédents à 8,5% Al.

### CONCLUSION.

Cette étude faite sur les phases qui interviennent dans tous les alliages couramment utilisés (en général hypoeutectoïdes) montre le peu d'influence du fer sur la vitesse de corrosion de ces phases  $\alpha$  et  $\alpha + \gamma_2$ . Il faut toutefois que sa teneur ne dépasse pas 3%.

Le nickel, sans influence sur les monophasés, a une action bénéfique sur les eutectoïdes, celle-ci étant due à la formation de la phase Ni-Al au sein de l'alliage.

On peut donc penser qu'en combinant fer et nickel dans un rapport convenable, il sera possible d'obtenir un alliage idéal résistant à la corrosion et possédant de grandes caractéristiques mécaniques. Dans la majorité des cas, il n'en est rien. En effet, à la phase Ni-Al, vient s'ajouter un eutectoïde  $\alpha + \text{Fe Ni Al}$ , et c'est entre ces 2 nouvelles phases que va se décider l'attaque plus ou moins rapide de ces alliages.

Dans les échantillons à 8,5%, les résultats obtenus par



les méthodes de la droite de TAFEL et de résistance de polarisation semblent prouver que le rapport  $\frac{1}{2}$  permet d'équilibrer les potentiels respectifs des grains et des joints de grains et donne une intensité du courant de corrosion voisine de celle des alliages binaires.

Pour les alliages à 11,8% Al le rapport  $\frac{2}{3}$  donne lieu à un abaissement considérable de l'intensité du courant de corrosion. On passe en effet de  $210 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour l'alliage binaire à  $70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour l'alliage quaternaire.

Le milieu choisi, solution aqueuse de chlorure de sodium à  $\text{pH} = 1$  donc à forte teneur en ions chlore, ne permet pas de conclure que l'addition de fer et de nickel améliore la tenue à la corrosion des cupro-aluminiums, à l'exception cependant des alliages à 11,8% d'Al pour lesquels l'amélioration est nette. Il faudrait pour cela employer des milieux plus agressifs tels que l'eau de mer à  $80^\circ\text{C}$  (23).

Il faut ajouter que la loi du refroidissement que nous avons utilisée favorise la décomposition complète de la phase  $\beta$ . Lorsque les vitesses de refroidissement sont plus importantes, la phase non décomposée se combine avec les deux éléments Fe et Ni et complique encore le processus. Cette observation permet de comprendre pourquoi nos résultats ne sont pas toujours en accord avec ceux obtenus par d'autres chercheurs (22,23).



## CHAPITRE IV

---

### COMPORTEMENT DES CUPRO-ALUMINIUMS DANS LES MILIEUX NEUTRE ET SULFURE.

---

Nous avons étudié, dans les chapitres précédents, la corrosion des cupro-aluminiums dans les solutions aqueuses à 3% en chlorure de sodium pH = 1. Ce milieu avait été choisi en raison de sa forte agressivité, à la température considérée (25°C), ce qui permettait d'accélérer les phénomènes et d'éviter la formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  toujours protecteur.

Mais, puisque les cupro-aluminiums sont utilisés la plupart du temps dans les eaux marines, dont le pH est compris entre 6 et 9 et qui contiennent des ions  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{S}^{--}$  et  $\text{HS}^-$ , ces deux derniers dans les eaux portuaires et stagnantes principalement, nous avons étudié successivement le comportement des mêmes alliages dans des solutions aqueuses à 3% en chlorure de sodium (pH = 5,6) et dans des solutions aqueuses à 3% en chlorure de sodium contenant 50mg/litre de sulfure de sodium (pH = 5,2).

#### 1. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU COMPORTEMENT DES CUPRO-ALUMINIUMS DANS LES SOLUTIONS A pH = 5,6, SATUREES EN OXYGENE.

Lorsque les métaux sont plongés dans des solutions dont le pH est proche de la neutralité, il n'est pas possible de mesurer l'intensité du courant de corrosion par la méthode de la droite de Tafel en polarisation cathodique. En effet, un tel effet de réduction de l'oxygène masque tout autre réaction électrochimique. Comme la présence d'un pic empêche également cette mesure à partir des courbes de polarisation anodique,



nous avons finalement effectué des mesures de résistance de polarisation.

Les résultats obtenus sur différents cupro-aluminiums sont consignés dans les tableaux 20-21 et 22. Ils sont relatifs à des métaux plongeant dans des solutions agitées et non agitées, saturées en oxygène et thermostatées à 25°C. Comme référence, nous avons retranscrit les résultats des expériences conduites sur ces mêmes échantillons plongeant dans les solutions à pH = 1.

Ces résultats n'ont qu'une valeur qualitative. En effet, il est très difficile d'obtenir des mesures de potentiel reproductibles et à partir de là les résistances de polarisation peuvent varier de 1000 à 1500  $\Omega$  pour les fortes valeurs de la résistance à 100 ou 200  $\Omega$  pour les faibles valeurs.

La résistance de polarisation d'un échantillon monophasé plongeant dans une solution à pH = 5,6 non agitée est d'environ 7300  $\Omega$  au bout d'une demi-heure d'immersion, elle passe à 3000-4000  $\Omega$  lorsque l'on ajoute à cet échantillon du fer et/ou du nickel.

De même pour les échantillons à 10,4%Al donc biphasés ( $\alpha$  et  $\alpha + \delta_2$ ) la résistance de polarisation passe de 3800  $\Omega$  pour l'échantillon non allié à 1500-2000  $\Omega$  pour les échantillons contenant du fer et/ou du nickel. Quant aux échantillons à 11,8% d'Al en solution non agitée, leur résistance de polarisation varie de 1840  $\Omega$  à 3000-4000  $\Omega$  lorsque ces alliages contiennent du nickel en fortes quantités ou lorsque le rapport  $\frac{Fe}{Ni} = \frac{1}{3}$ .

Ces résultats appellent quelques remarques. On voit en effet que l'addition d'aluminium, de fer ou de nickel diminue la valeur de la résistance de polarisation donc augmente l'intensité du courant de corrosion. Cela tient au fait que le



TABLEAU XX

| Echantillons     | NaCl 3% pH = 5,6 |            |                     |            | NaCl 3% pH = 1  |            |                     |            |
|------------------|------------------|------------|---------------------|------------|-----------------|------------|---------------------|------------|
|                  | Solution agitée  |            | Solution non agitée |            | Solution agitée |            | Solution non agitée |            |
|                  | EmV              | R $\Omega$ | EmV                 | R $\Omega$ | EmV             | R $\Omega$ | EmV                 | R $\Omega$ |
| S, E             | -264             | 360        | -264                | 7300       | -292            | 860        | -192                | 620        |
|                  | -237             | 310        | -245                | 2800       | -293            | 790        | -194                | 560        |
|                  | -239             | 400        | -237                | 3000       | -285            | 580        | -200                | 510        |
|                  | -238             | 460        | -236                | 3480       | -277            | 450        | -420                | 280        |
| S, E + 1Fe       | -237             | 530        | -250                | 4200       | -277            | 760        | -197                | 570        |
|                  | -239             | 510        | -225                | 2100       | -280            | 750        | -190                | 590        |
|                  | -235             | 500        | -232                | 3100       | -265            | 630        | -180                | 570        |
|                  | -235             | 460        | -259                | 3500       | -275            | 230        | -190                | 520        |
| S, E + 1Fe + 3Ni | -233             | 520        | -236                | 5100       | -277            | 440        | -180                | 650        |
|                  | -236             | 1140       | -219                | 3420       | -270            | 450        | -215                | 600        |
|                  | -236             | 1140       | -219                | 3420       | -270            | 450        | -215                | 600        |

Echantillons à 8,5% Al - Solutions aqueuses à 3% de chlorure de sodium

pH = 1 et pH = 5,6 saturées en O<sub>2</sub>



| Echantillons | NaCl 3% pH = 5,6 |            |                     | NaCl 3% pH = 1  |      |                     |      |      |
|--------------|------------------|------------|---------------------|-----------------|------|---------------------|------|------|
|              | Solution agitée  |            | Solution non agitée | Solution agitée |      | Solution non agitée |      |      |
|              | EmV              | R $\Omega$ | EmV                 | R $\Omega$      | EmV  | R $\Omega$          |      |      |
| 10,4         | -245             | 170        | -305                | 3800            | -310 | 230                 | -324 | 470  |
| 10,4 + 1Fe   | -265             | 240        | -350                | 3700            | -315 | 120                 | -341 | 300  |
| 10,4 + 3Fe   | -284             | 222        | -350                | 1000            | -322 | 69                  | -435 | 300  |
| 10,4 + 5Fe   | -294             | 273        | -324                | 1000            | -325 | 53                  | -455 | 260  |
| 10,4 + 1Fe   | -278             | 260        | -300                | 2900            | -310 | 260                 | -340 | 500  |
| 10,4 + 3Fe   | -290             | 200        | -300                | 1640            | -305 | 280                 | -315 | 310  |
| 10,4 + 5Fe   | -300             | 150        | -271                | 2400            | -290 | 300                 | -300 | 1090 |
| 10,4 + 7Fe   | -300             | 310        | -271                | 1800            | -315 | 140                 | -403 | 540  |
| 10,4 + 9Fe   | -314             | 370        | -310                | 1500            | -346 | 63                  | -460 | 370  |
| 10,4 + 11Fe  | -315             | 350        | -275                | 1400            | -350 | 47                  | -380 | 260  |

Echantillons à 10,4% Al - Solutions aqueuses à 3% de chlorure de sodium

pH = 1 et pH = 5,6 saturées en O<sub>2</sub>.



TABLEAU XXII

| Echantillons     | NaCl 3% pH = 5,6 |            |                     | NaCl 3% pH = 1  |      |                     |
|------------------|------------------|------------|---------------------|-----------------|------|---------------------|
|                  | Solution agitée  |            | Solution non agitée | Solution agitée |      | Solution non agitée |
|                  | EmV              | R $\Omega$ | EmV                 | R $\Omega$      | EmV  | R $\Omega$          |
| 11,8             | -263             | 130        | -295                | 1840            | -316 | 165                 |
| 11,8 + 1Fe       | -253             | 200        | -293                | 1700            | -316 | 145                 |
| 11,8 + 3Fe       | -260             | 430        | -270                | 1500            | -323 | 135                 |
| 11,8 + 5Fe       | -289             | 400        | -285                | 1100            | -321 | 130                 |
| 11,8 + 1Ni       | -280             | 690        | -316                | 2400            | -303 | 240                 |
| 11,8 + 3Ni       | -272             | 760        | -255                | 2600            | -285 | 300                 |
| 11,8 + 5Ni       | -266             | 830        | -270                | 3000            | -295 | 350                 |
| 11,8 + 1Fe + 3Ni | -253             | 480        | -267                | 4500            | -315 | 195                 |
| 11,8 + 2Fe + 4Ni | -264             | 350        | -263                | 3000            | -290 | 110                 |
| 11,8 + 4Fe + 6Ni | -255             | 370        | -275                | 840             | -290 | 320                 |

Echantillons à 11,8% Al - Solutions aqueuses à 3% de NaCl. pH = 5,6 saturées en O<sub>2</sub>.



produit de corrosion formé à la surface de l'échantillon est principalement du  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Lorsque le cuivre est présent en grandes quantités,  $\text{Cu}_2\text{O}$  a tendance à se former de façon homogène sur l'échantillon. Un échantillon de cuivre pur est entièrement recouvert de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , la couche est épaisse et uniforme, la résistance de polarisation est élevée.

Un échantillon de cupro-aluminium contenant moins de 9% d'aluminium, donc monophasé, conduit aux mêmes résultats, la couche  $\text{Cu}_2\text{O}$  étant toutefois moins épaisse que précédemment.

Lorsque l'échantillon passe du domaine monophasé au domaine biphasé, 2 zones vont apparaître.

- Une zone  $\alpha$  riche en cuivre et une zone  $\gamma_2$  riche en aluminium. Sur la zone  $\alpha$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  va se former de façon normale alors que sur la zone  $\gamma_2$ , la présence de l'aluminium va empêcher la formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Nous aurons affaire à une pile galvanique dont l'anode sera  $\gamma_2$  non recouverte et la cathode  $\alpha$  recouverte de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Cette pile débitera un courant plus intense que la pile  $\alpha - \gamma_2$  nus.

Si, à la place d'aluminium, on ajoute du fer ou du nickel le résultat est identique au précédent à l'exception des échantillons biphasés contenant du nickel pour lesquels une explication complémentaire est nécessaire. Le nickel dans les biphasés a tendance à équilibrer le potentiel relatif des 2 phases par formation d'un liseré Ni-Al aux joints de grains. La pile galvanique prend naissance entre  $\alpha + \text{Ni}$ , recouvert d'une faible couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , et  $\gamma_2 + \text{Ni}$ , non recouvert, mais dont le potentiel est rendu plus noble par l'addition du nickel.

Des études menées par P. SURY et H.R. OSWALD (24) sur



des échantillons de cupro-aluminiums plongeant dans des solutions aqueuses, au repos, de "gros sel", montrent que la couche primaire de recouvrement  $\text{Cu}_2\text{O}$  n'est pas uniformément répartie sur toute la surface de l'échantillon, mais se place préférentiellement sur les phases riches en cuivre. Il en résulte une difficulté certaine pour obtenir des résultats reproductibles.

D'après ces auteurs, la couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$  s'oxyde sous forme de  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$  et permet la superposition de produits de corrosion secondaires contenant de l'aluminium. Ces produits se déposent dans les pores de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et freinent le processus anodique de la dissolution du métal contrôlé par la diffusion, la réaction cathodique ayant lieu sur la couche de recouvrement. La vitesse de corrosion du métal devient stationnaire lorsque la couche ainsi formée atteint une certaine épaisseur.

Nos résultats sont en bon accord avec cette théorie. Lorsque la solution est agitée, deux facteurs entrent en jeu : l'agitation d'une part et l'adhérence de la couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$  d'autre part. Suivant la position relative de l'échantillon dans la cellule, c'est-à-dire s'il est placé au centre de l'agitation ou au bord du cyclone, la couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a plus ou moins de mal à se déposer. Elle ne se dépose pas uniformément même sur un échantillon  $\alpha$ , et une pile galvanique est alors créée entre le métal encore à nu et la couche  $\text{Cu}_2\text{O}$ . L'échantillon s'attaque alors plus rapidement que s'il n'est pas recouvert du tout.

Quant aux potentiels de dissolution, ils varient en fonction de la surface recouverte aussi bien en milieu agité qu'en milieu non agité.



## COURBES DE POLARISATION ANODIQUE.

Les courbes de polarisation anodique tracées sur des échantillons plongeant dans les solutions agitées sont représentées sur les figures (57, 58 et 59).

Elles confirment le peu d'influence du fer et du nickel sur les échantillons à 8,5 et 10,4% Al. Sur les alliages à 11,8% d'Al, l'addition de 3% de nickel abaisse la hauteur du premier pic d'environ 15mA, l'addition de 2% Fe + 4%Ni abaisse ce même pic de 25mA par rapport au pic présent sur la courbe de polarisation des échantillons sans addition.

Le fer au contraire donne lieu à une courbe du type système rapide.

En milieu non agité, les courbes de polarisation anodique tracées sur les échantillons à 8,5% Al ne présentent aucune particularité, que l'alliage soit complexe ou non (figures 60-61-62).

Pour les échantillons à 10,4 et 11,8%Al, un palier de passivation apparaît et l'intensité du pic est abaissée lorsque l'addition principale est le nickel.

## II . ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU COMPORTEMENT DES CUPRO-ALUMINIUMS DANS LES SOLUTIONS A PH = 9,2 SATUREES EN OXYGENE.

Les cupro-aluminiums utilisés principalement dans la marine sont quelque fois en contact avec des solutions contenant des sulfures, dans les eaux portuaires par exemple. En effet l'eau de mer contient des ions  $S^{2-}$  sous forme de sulfate, sulfates de calcium et de magnésium essentiellement. Cependant, sous l'action des bactéries une partie de ces ions se transforment en  $S^{2-}$ ,  $HS^-$  et  $H_2S$  suivant le pH de la solution (25, 26).



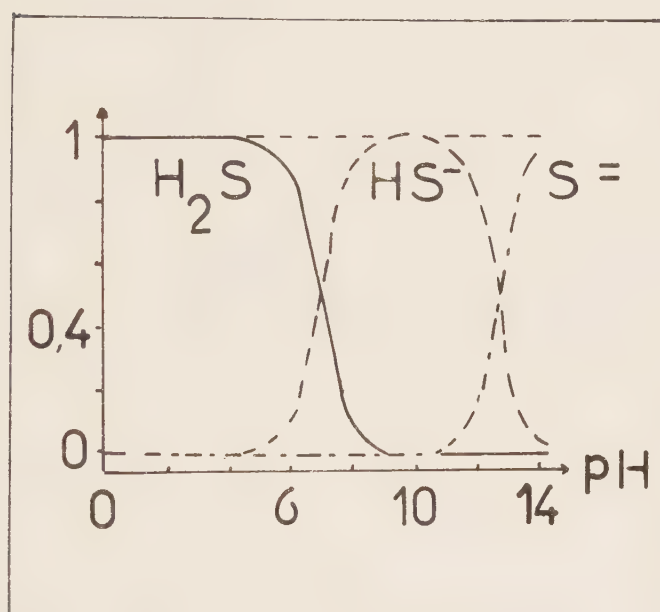


Figure 56 : Courbe donnant la proportion d'ions  $H_2S$ - $HS^-$  et  $S^-$  en fonction du pH de la solution.



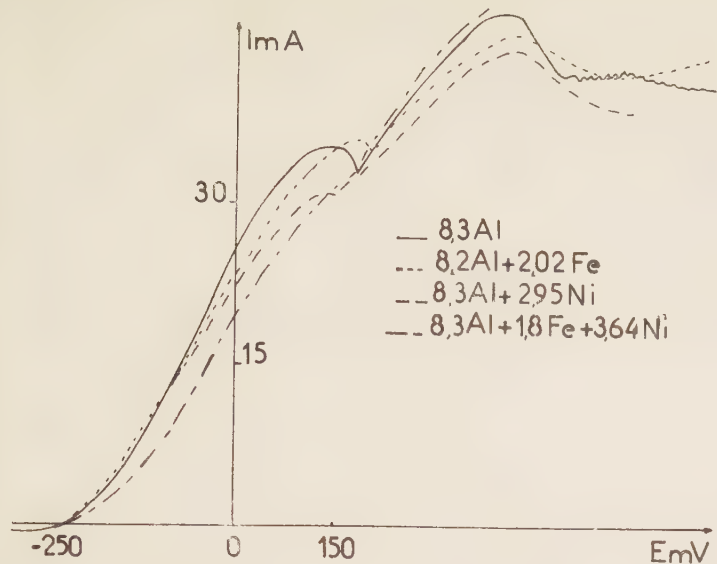


Figure 57

Courbes de polarisation anodique, à pH = 5,6 en milieu agité sur les échantillons à 8,5% Al.

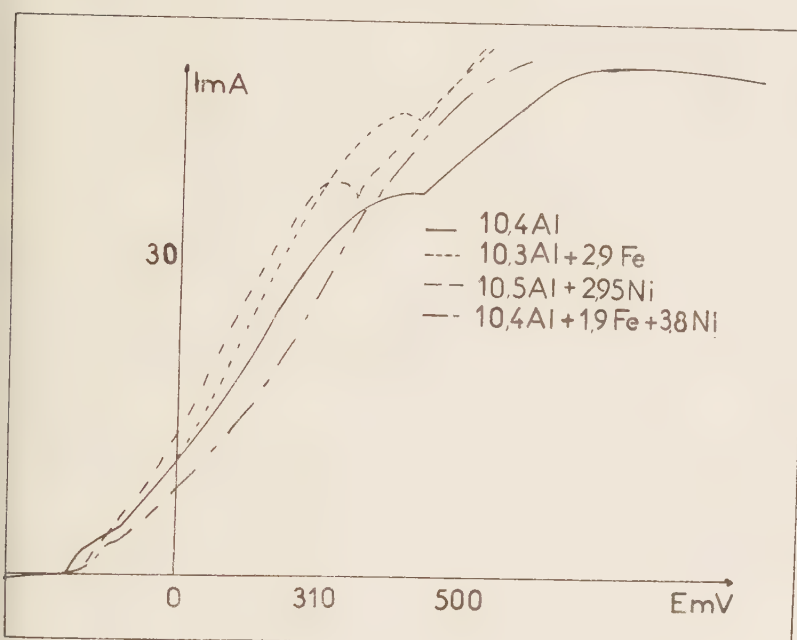


Figure 58

Courbes de polarisation anodique, à pH = 5,6 en milieu agité sur les échantillons à 10,4% Al.

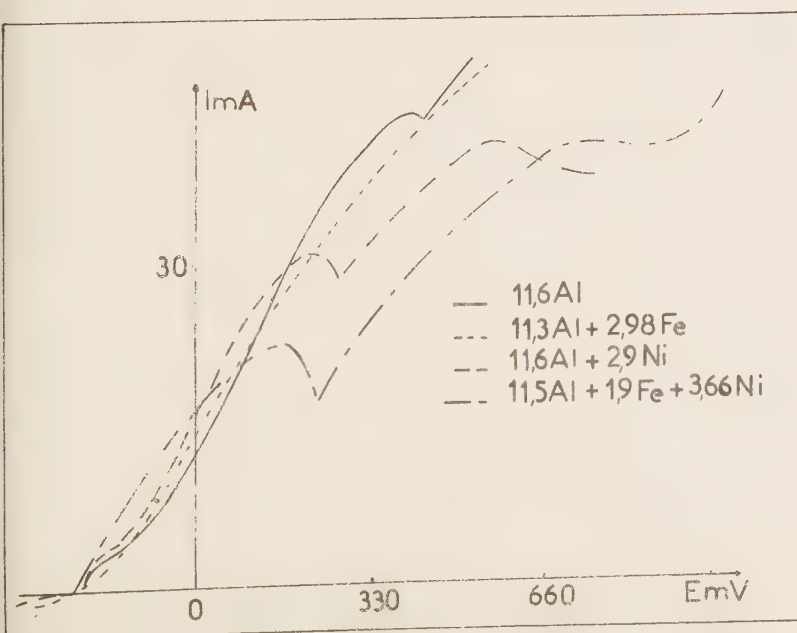


Figure 59

Courbes de polarisation anodique, à pH = 5,6 en milieu agité sur les échantillons à 11,8% Al.



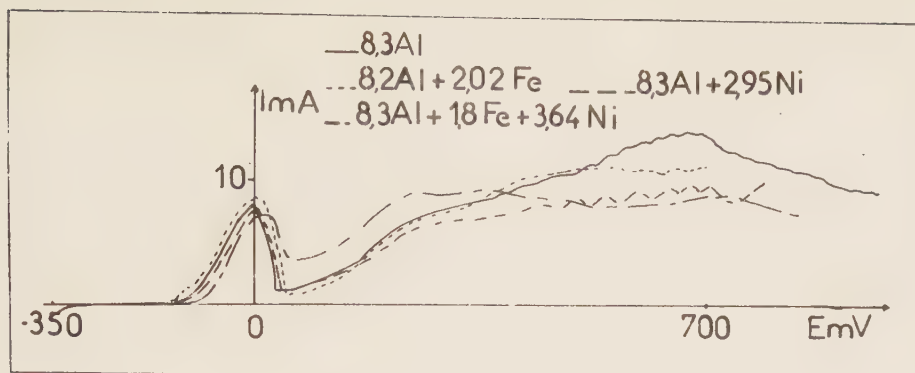


Figure 60 : Courbes de polarisation anodique,  
à pH = 5,6 en milieu non agité  
sur les échantillons à 8,5% Al.

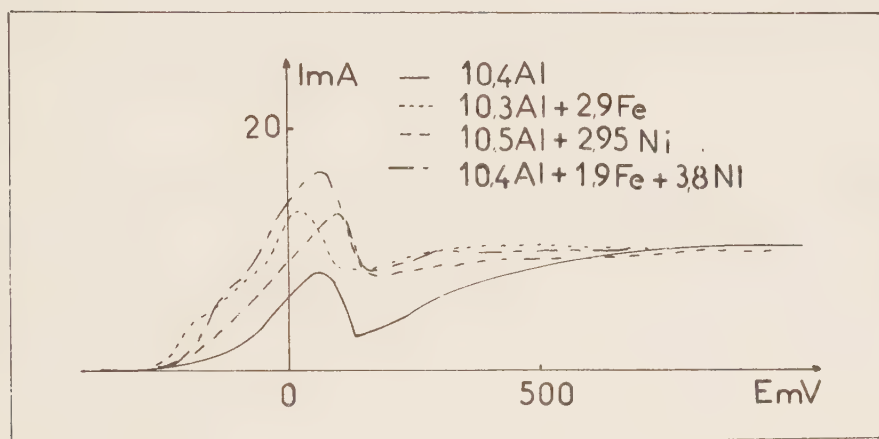


Figure 61 : Courbes de polarisation anodique,  
à pH = 5,6 en milieu non agité  
sur les échantillons à 10,4% Al.

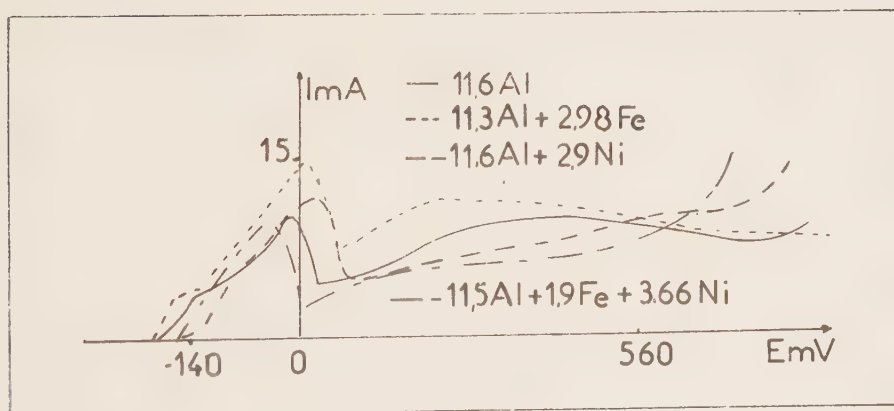


Figure 62 : Courbes de polarisation anodique,  
à pH = 5,6 en milieu non agité  
sur les échantillons à 11,8% Al.



Afin d'étudier le comportement des cupro-aluminiums dans des solutions contenant des sulfures, nous avons mené nos essais dans des solutions aqueuses à 3% en chlorure de sodium et contenant 50mg/l de sulfure de sodium. Le pH de la solution étant 9,2, les seuls ions présents sont  $\text{HS}^-$  (figure 56).

Les essais préliminaires ont montré, qu'au repos, il fallait des teneurs supérieures à 30mg/l en sulfure de sodium pour obtenir une couche de recouvrement uniforme. Aux teneurs inférieures, seules quelques plages sont recouvertes, compliquant encore le processus et aggravant le manque de reproductibilité des mesures.

Les études ont été conduites de la même façon que précédemment. Les solutions sont agitées ou non, saturées en oxygène et thermostatées à 25°C. L'immersion de l'échantillon dure une heure avant la mesure de façon à ce que la couche ait le temps de se former.

Les résultats sont consignés dans les tableaux (23 et 23 bis). En comparant ces résultats à ceux obtenus dans les milieux  $\text{NaCl} = 5,6$ , on voit que les échantillons se corrodent 5 à 10 fois plus en milieu sulfuré, en solution agitée ou non. Deux exceptions cependant en milieu non agité : les échantillons à 11,8% Al contenant du nickel qui ont la même résistance de polarisation que la solution contenant ou non des ions  $\text{HS}^-$  et les échantillons quaternaires à 10,4% d'Al.

Tous ces résultats n'ont qu'une valeur qualitative. Comme dans le cas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  la couche formée à la surface des échantillons, ici  $\text{Cu}_2\text{S}$ , ne se répartit pas uniformément. Son épaisseur et son adhérence varient avec la teneur en cuivre de l'alliage et l'agitation de la solution. Dans une solution au repos,  $\text{Cu}_2\text{S}$  a plus de probabilité de se déposer que dans une solution agitée. En milieu agité, la résistance de polarisation varie entre 50 et 100  $\Omega$  pour tous les échantillons



TABLEAU XXIII

| Echantillons     | Solution agitée |            | Solution non agitée |            |
|------------------|-----------------|------------|---------------------|------------|
|                  | EmV/ECS         | R $\Omega$ | EmV/ECS             | R $\Omega$ |
| 8,5              | -155            | 50         | -258                | 4000       |
| 8,5 + 1Fe        | -168            | 79         | -200                | 900        |
| 8,5 + 3Fe        | -154            | 45         | -185                | 1020       |
| 8,5 + 5Fe        | -172            | 78         | -280                | 1600       |
| 8,5 + 1Ni        | -170            | 78         | -215                | 1600       |
| 8,5 + 3Ni        | -166            | 55         | -240                | 820        |
| 8,5 + 5Ni        | -140            | 48         | -195                | 1120       |
| 8,5 + 1Fe + 3Ni  | -165            | 73         | -188                | 800        |
| 8,5 + 2Fe + 4Ni  | -172            | 93         | -222                | 1200       |
| 8,5 + 4Fe + 6Ni  | -140            | 52         | -310                | 1500       |
| 10,4             | -170            | 34         | -310                | 860        |
| 10,4 + 1Fe       | -205            | 64         | -348                | 920        |
| 10,4 + 3Fe       | -318            | 154        | -350                | 840        |
| 10,4 + 5Fe       | -245            | 132        | -360                | 550        |
| 10,4 + 1Ni       | -200            | 31         | -315                | 730        |
| 10,4 + 3Ni       | -236            | 98         | -363                | 940        |
| 10,4 + 5Ni       | -270            | 324        | -205                | 1500       |
| 10,4 + 1Fe + 3Ni | -260            | 288        | -290                | 1000       |
| 10,4 + 2Fe + 4Ni | -240            | 180        | -360                | 1000       |
| 10,4 + 4Fe + 6Ni | -180            | 110        | -229                | 2200       |

Solutions aqueuses à 3% de chlorure de sodium et  
50mg/l de sulfure de sodium pH = 9,2



TABLEAU XXIII bis

| Echantillons     | Solution agitée |            | Solution non agitée |            |
|------------------|-----------------|------------|---------------------|------------|
|                  | EmV/ECS         | R $\Omega$ | EmV/ECS             | R $\Omega$ |
| 11,8             | -192            | 54         | -336                | 840        |
| 11,8 + 1Fe       | -220            | 52         | -315                | 420        |
| 11,8 + 3Fe       | -225            | 54         | -343                | 780        |
| 11,8 + 5Fe       | -235            | 68         | -260                | 940        |
| 11,8 + 1Ni       | -205            | 120        | -271                | 2000       |
| 11,8 + 3Ni       | -205            | 108        | -212                | 1880       |
| 11,8 + 5Ni       | -186            | 136        | -194                | 3000       |
| 11,8 + 1Fe + 3Ni | -200            | 83         | -356                | 950        |
| 11,8 + 2Fe + 4Ni | -195            | 70         | -322                | 1450       |
| 11,8 + 4Fe + 6Ni | -175            | 66         | -203                | 1480       |

Solution aqueuses à 3% de chlorure de sodium et  
50mg/l de sulfure de sodium pH = 9,2.



monophasés et biphasés alliés ou non. En milieu non agité, cette résistance de polarisation passe de 4000 pour un monophasé à 840 pour un alliage à 11,8% d'Al.

Les courbes de polarisation anodique ne présentent aucune particularité par rapport à celles tracées en milieu  $\text{pH} = 5,6$  sur les mêmes échantillons. Seules les intensités des pics varient. Il ne nous a pas semblé nécessaire de les présenter.

### CONCLUSION

Les mesures que nous avons effectuées dans les milieux NaCl à  $\text{pH} = 5,6$  et à  $\text{pH} = 9,2$  montrent d'une façon qualitative certes, mais nette cependant, que le produit de corrosion formé à la surface de l'échantillon est important par sa nature et par sa répartition sur l'échantillon.

Le produit formé à  $\text{pH} = 5,6$  est  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Sur les échantillons à 8,5% Al,  $\text{Cu}_2\text{O}$  présent sur toute la surface en grande épaisseur dans le milieu non agité, fait que la résistance de polarisation atteint une valeur élevée 7300. En milieu agité cette résistance est de 360 seulement. Elle va varier, en milieu non agité, avec les additions de fer et de nickel, en milieu agité elle reste sensiblement la même que l'alliage contienne ou non des additions.

Pour les échantillons biphasés, seule la présence de nickel est susceptible d'améliorer la résistance de polarisation.

A  $\text{pH} = 9,2$ , le produit de corrosion formé est  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Si la solution est agitée, les ions  $\text{HS}^-$  se combinent au cuivre qui passe en solution. La résistance à la corrosion de l'alliage va dépendre de la quantité d'ions métalliques qui passent en solution.



Il s'agit d'une érosion, accélérée par l'agressivité des ions  $\text{HS}^-$ .

En solution non agitée, le produit de corrosion va se déposer. S'il est uniforme, la couche est protectrice et la corrosion de l'alliage diminue. S'il n'est pas déposé sur tout l'échantillon, la surface non recouverte joue le rôle d'anode et la corrosion de l'alliage s'accélère sans toutefois atteindre celle des mêmes alliages en milieu agité.



## CONCLUSION.

L'ensemble des expériences que nous avons faites pour l'étude de la corrosion des cupro-aluminiums nous a permis d'aboutir aux conclusions suivantes.

Les méthodes électrochimiques classiques peuvent être utilisées pour l'étude de ce problème. Cependant, étant donnée la structure complexe des cupro-aluminiums, il convient de commencer par les alliages les plus simples, c'est-à-dire les binaires cuivre-aluminium. On peut ensuite envisager l'influence des éléments d'addition fer et nickel ajoutés individuellement, puis simultanément. De plus, il est très important pour faciliter l'étude d'imposer aux alliages des traitements thermiques tels que les phases en présence soient stables. On y parvient en choisissant un refroidissement des échantillons de 15°C/heure.

Au cours de nos recherches, notre attention a été attirée par la grande sensibilité des mesures de potentiel à la présence de phases précipitées si l'électrolyte utilisé est bien choisi. C'est ainsi qu'en faisant les mesures dans des solutions aqueuses à 3% de NaCl, pH 1, nous avons pu déterminer la solubilité du fer et du nickel dans les alliages cuivre-aluminium à différentes teneurs en aluminium. Les expériences antérieures n'avaient permis que de donner la limite supérieure de la solubilité.

L'addition de fer et de nickel n'améliore pas de façon nette la résistance à la corrosion à pH 1. Ces éléments agissent donc principalement sur les propriétés mécaniques des alliages.

La valeur du pH joue un rôle important sur le comportement des cupro-aluminiums vis-à-vis de la corrosion. On



peut interpréter ce rôle si l'on connaît la nature des produits de corrosion qui se forment sur l'alliage. A pH 1, il s'agit du complexe ( $\text{CuCl}$ ), à pH 5,6 de l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  et à pH 9,2, en présence de soufre, de  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Ces différents produits de corrosion se forment préférentiellement sur les régions riches en cuivre.

$\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{Cu}_2\text{S}$  sont adhérents à la surface des échantillons et jouent un rôle ralentisseur de la corrosion. Il n'en est pas de même pour ( $\text{CuCl}$ ) qui joue un rôle accélérateur. En effet, le potentiel de l'alliage recouvert de ce complexe est très différent de celui de l'alliage nu. Il en résulte d'ailleurs dans ce cas une conséquence importante, en particulier pour les alliages monophasés. L'agitation de la solution a pour effet d'éliminer le produit de corrosion, et, ainsi, de diminuer l'intensité de la corrosion.

Cette observation nous a conduit à entreprendre une étude particulière de l'influence des caractéristiques hydrodynamiques de la solution sur le comportement électrochimique des cupro-aluminiums. Nous avons pu montrer que le potentiel des alliages monophasés peut prendre des valeurs variant de 100mV suivant que le régime d'écoulement de l'électrolyte est laminaire ou turbulent. Cette observation nous paraît importante et explique en particulier le manque de reproductibilité obtenu lorsque les conditions opératoires ne sont pas très bien définies.

Notre étude a enfin permis de constater que de nombreux problèmes se posent encore dans le domaine de la corrosion des cupro-aluminiums et aussi que la connaissance plus complète de la structure de ces alliages et des caractéristiques des phases qui les constituent devrait faire l'objet de nouvelles études.



## BIBLIOGRAPHIE.

---

- 1 . H.C.H. CARPENTER et CA. EDWARDS -  
Proc. Inst. Rech. Engrs - 1907.
- 2 . D.J. MACK et R.B. JEWETT -  
J. Inst of Metals - 1963.
- 3 . P.R. SWANN et H. WARLIMONT -  
Acta Metallurgica - 1963 - 11 - p511.
- 4 . F. GAILLARD -  
Thèse Paris 1969.
- 5 . N. NAKANISHI -  
Trans. Jap. Inst. of Metals - 1961 - 2 - p79.
- 6 . C.S. SMITH et W.E. LINDLIEF -  
Trans. AIME - 1933 - 104 - p69.
- 7 . D.J. MACK -  
Trans. AIME Inst. Min. Met. Eng. - 1948 - p240.
- 8 . R. HAYNES -  
J. Inst. of Metals - 1954 - 55 - p83.
- 9 . M. STERN et A.L. GEARY -  
J. Elect. Soc. - 1957 - 1 è p56.
- 10 . J. PAGETTI et J. TALBOT -  
Cor. Trait. Prot. finition - 1967 - 15.
- 11 . G. CHARLOT -  
Les réactions électrochimiques - Masson 1959.



- 12 . M. POURBAIX -  
Atlas d'équilibres électrochimiques - 1963.
- 13 . A.H. TAYLOR -  
J. of Elect. Society - 1971 - 118.
- 14 . G. de KAINLYS -  
Thèse Paris 1968 .
- 15 . G. FRADE -  
Thèse Paris 1967.
- 16 . F. GAILLARD et A.R. WEILL -  
Mem. Scient. Rev. Met. 1965 - 78 - p591.
- 17 . J.C. ROWLANDS -  
Corrosion Science - 1962 - 2 - p89.
- 18 . B. UPTON -  
Corrosion - 1963 - 19 - p204.
- 19 . T.S. HUTCHISON et J. RECKIE -  
Physical Review. - 1951 - p854.
- 20 . D. HANSON et G.W. FORD -  
J. Inst. of Metals - 1924 - 32 - p333.
- 21 . J. RECKIE -  
J. Appl. Phys. - 1951.
- 22 . D. ARNAUD, R. PATON, S. WIGY et C. MASCRE -  
Fonderie - 1964 - 6 p437.
- 23 . WEILL-COULY -  
Cuivre, laitons et alliages - 1962 - 65 - p21.



- 24 . P. SURY et H.R. OSWALD -  
Werkstoffe und Korrosion - 1971 - 22 - p135 .
- 25 . J.D. CLINE -  
Limnology and oceanography - 1969 - 14 - p454.
- 26 . C.R. JONHSON et all. -  
Anal. Chem. - 1964 - 36 - p300.
- 27 . F. LE MAITRE -  
Thèse Nantes 1970.
- 28 . L. PAGETTI-AIMONE et J. TALBOT -  
Cor. Trait. Prot. Fin. - 1970 - 18 - p135.
- 29 - L. PAGETTI-AIMONE -  
Cor. Trait. Prot. Fin. 1971 - p178.
- 30 - L. PAGETTI-AIMONE et J. TALBOT -  
C.R. Acad. Sci. Paris. - 1971 - t272 - p1788.



# PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : ES. SCIENCES . . . . .

THESE DE : SCIENCES PHYSIQUES . . . . .

NOM : . Madame PAGETTI . . . . .

Prénoms : LUCILE . . . . .

né le 19 OCTOBRE 1939 . a . MORTAIN . Manche . . . . .

Dép<sup>t</sup> : . . . . .

1ère THESE : ETUDE DE LA CORROSION DES CUPRO-ALUMINIUMS. EN MILIEU .  
. CHLORURE. . . . .

2e THESE (Propositions faites par l'Université) : . . . . .



Vu et Approuvé

PARIS, le 15 DECEMBRE 71

Le Président

de l'Université de PARIS VI

A. HERPIN





